

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-003082

(43)Date of publication of application : 08.01.1990

(51)Int.Cl.

G03H 1/04
G03F 7/004
G03F 7/004
G03F 7/038
G03H 1/02

(21)Application number : 01-005069

(71)Applicant : E I DU PONT DE NEMOURS & CO

(22)Date of filing : 13.01.1989

(72)Inventor : KEYS DALEN E
SMOTHERS WILLIAM K

(30)Priority

Priority number : 88 144840 Priority date : 15.01.1988 Priority country : US

(54) PRODUCTION OF REFLECTION HOLOGRAM IN PHOTOPOLYMERIZABLE LAYER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a reflection hologram having an excellent reflection efficiency and an enhanced spectral band width by using a solid photopolymerizable element comprising a specified component as a recording medium.

CONSTITUTION: A solid photopolymerizable layer as a medium consists of a polymer binder selected from among polyvinylacetate, polyvinylbutylal, interpolymers containing these, or mixture of these. Further, the layer contains ethylnic unsatd. monomers selected from among monomers having carbazole and liquid monomers having one or more numbers of phenyl or heteroaromatic groups having at most three aromatic rings, chlorine or bromine atoms, and a photoinitiator which is activated by chemical active radiation. An objective beam of the same radiation as for the referential beam of the chemical radiation are introduced from the opposite sides to each other of the medium. Thereby, the obtd. reflection hologram has an increased reflection efficiency as well as an enhanced band width.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11)特許番号

第2664234号

(45)発行日 平成9年(1997)10月15日

(24)登録日 平成9年(1997)6月20日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/004	5 2 1	G 0 3 F	7/004
	7/028			7/028
	7/038			7/038
G 0 3 H	1/02		G 0 3 H	1/02
	1/04			1/04

請求項の数8 (全 22 頁)

(21)出願番号	特願平1-5069	(73)特許権者	999999999 イー・アイ・デュボン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニー アメリカ合衆国デラウェア州ウィルミントン、マーケットストリート1007
(22)出願日	平成1年(1989)1月13日	(72)発明者	デイレン・ユージーン・キーズ アメリカ合衆国ペンシルバニア州(18848) トワンダ、アール・デー5、ボックス260エイ2
(65)公開番号	特開平2-3082	(72)発明者	ウィリアム・カール・スマザーズ アメリカ合衆国デラウェア州(19707) ホツケシン、オールドパブリックロード、アール・デー ナンバー2、ボックス103
(43)公開日	平成2年(1990)1月8日	(74)代理人	弁理士 高木 千嘉 (外2名)
(31)優先権主張番号	1 4 4, 8 4 0	審査官	前田 佳与子
(32)優先日	1988年1月15日		
(33)優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光重合性層中に反射ホログラムを作る方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】記録媒体中にホログラムを形成する干渉パターンを生じさせるために、コヒーレント活性線の参照ビームと、同じコヒーレント活性線の対象ビームを、反対側から前記記録媒体層に入射させることによる反射ホログラムを形成する方法において、前記記録媒体は実質的に固体の、光重合性層であり、これは

(a) ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルホルマール、これらのセグメントを主要部として含むインターポリマーおよびこれらの混合物よりなる群から選ばれた重合体バインダー；

(b) カルバゾール含有単量体およびフェニル、フェノキシ、ナフチル、ナフチルオキシ、3個までの芳香環を含むヘテロ芳香基、塩素および臭素を1個またはそれ以

2

上含む液体単量体よりなる群から選ばれたエチレン性不飽和単量体；および

(c) 前記活性線により活性化されうる光開始剤系より本質的になる、反射ホログラムの形成方法。

【請求項2】記録媒体中にホログラムを形成する干渉パターンを生じさせるために、コヒーレント活性線の参照ビームと、同じコヒーレント活性線の対象ビームを、反対側から前記記録媒体層に入射させることによる反射ホログラムを形成する方法において、前記記録媒体は実質的に固体の、光重合性層であり、これは

(a) ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルホルマール、これらのセグメントを主要部として含むインターポリマーおよびこれらの混合物よりなる群から選ばれた重合体バインダー；

(b) カルバゾール含有単量体およびフェニル、フェノキシ、ナフチル、ナフチルオキシ、3個までの芳香環を含むヘテロ芳香基、塩素および臭素を1個またはそれ以上含む液体単量体よりなる群から選ばれたエチレン性不飽和単量体；

(c) 前記活性線により活性化されうる光開始剤系；および

(d) 可塑剤

より本質的になる、反射ホログラムの形成方法。

【請求項3】実質的に固体の光重合性記録媒体に反射ホログラムを形成しかつ強調する方法において、

A. この記録媒体の第1の側にコヒーレントな活性線参照ビームを投射し、この記録媒体は

(a) ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルホルマール、これらのセグメントを主要部として含むインターポリマーおよびこれらの混合物よりなる群から選ばれた重合体バインダー；

(b) カルバゾール含有単量体およびフェニル、フェノキシ、ナフチル、ナフチルオキシ、3個までの芳香環を含むヘテロ芳香基、塩素および臭素を1個またはそれ以上含む液体単量体よりなる群から選ばれたエチレン性不飽和単量体；および

(c) 前記活性線により活性化されうる光開始剤系より本質的になるものであり；

B. この光重合性層の第2の側に、参照ビームに対してほぼ反対方向に、同じコヒーレントな活性線の対象ビームを層の中の平面内で参照ビームと交叉するように投射し、これにより反射ホログラムが形成され；

C. この像形成された光重合性層に一樣な活性線源を照射し；そして

D. この照射された反射ホログラムを光重合性層の蒸発により処理された層から除去される膨潤剤である、アルコール、ケトン、アルデヒド、グリコールアルキルエーテル、エステル、液体の単量体およびこれらの混合物よりなる群から選ばれた極性の有機液体を含む液体強調剤で処理する

ことからなる方法。

【請求項4】実質的に固体の光重合性記録媒体に反射ホログラムを形成しかつ強調する方法において、

A. この記録媒体の第1の側にコヒーレントな活性線の参照ビームを投射し、この記録媒体は

(a) ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルホルマール、これらのセグメントを主要部として含むインターポリマーおよびこれらの混合物よりなる群から選ばれた重合体バインダー；

(b) カルバゾール含有単量体およびフェニル、フェノキシ、ナフチル、ナフチルオキシ、3個までの芳香環を含むヘテロ芳香基、塩素および臭素を1個またはそれ以

上含む液体単量体よりなる群から選ばれたエチレン性不飽和単量体；および

(c) 前記活性線により活性化されうる光開始剤系より本質的になるものであり；

B. この光重合性層の第2の側に、参照ビームに対してほぼ反対方向に、同じコヒーレントな活性線の対象ビームを、層の中の平面内で参照ビームと交叉するように投射し、これにより反射ホログラムが形成され；

C. この像形成された光重合性層に一樣な活性線源を照射し；そして

D. この照射された反射ホログラムをホログラムの反射性を強めるために、一定時間少なくとも50℃の温度に加熱する

ことからなる上記方法。

【請求項5】実質的に固体の光重合性記録媒体に反射ホログラムを形成しかつ強調する方法において、

A. この記録媒体の第1の側にコヒーレントな活性線の参照ビームを投射し、この記録媒体は

(a) ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルホルマール、これらのセグメントを主要部として含むインターポリマーおよびこれらの混合物よりなる群から選ばれた重合体バインダー；

(b) カルバゾール含有単量体およびフェニル、フェノキシ、ナフチル、ナフチルオキシ、3個までの芳香環を含むヘテロ芳香基、塩素および臭素を1個またはそれ以上含む液体単量体よりなる群から選ばれたエチレン性不飽和単量体；

(c) 前記活性線により活性化されうる光開始剤系；および

(d) 可塑剤

より本質的になるものであり；

B. この光重合性層の第2の側に、参照ビームに対してほぼ反対方向に同じコヒーレントな活性線の対象ビームを、層の中の平面内で参照ビームと交叉するように投射し、これにより反射ホログラムが形成され；

C. この像形成された光重合性層に一樣な活性線源を照射し；そして

D. この照射された反射ホログラムをホログラムの反射性を強めるために、一定時間少なくとも50℃の温度に加熱する

ことからなる上記方法。

【請求項6】活性線に露光して形成される反射ホログラムを含むエレメントであって、前記エレメントが実質的に固体の層からなり、前記の実質的に固体の層が

(a) ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルホルマール、それらのセグメントを主要部として含むインターポリマーおよびそれらの混合物からなる群から選ばれた重合体バインダー25～75重量%；

(b) フェニル、フェノキシ、ナフチル、ナフトオキシ、3個までの芳香族基を含むヘテロ芳香族基、塩素および臭素よりなる群から選ばれる1個またはそれ以上の基を含む付加重合可能な液体エチレン性不飽和単量体5～60重量%；

(c) 可塑剤 0～25重量%；および

(d) 活性線に露光することにより前記不飽和単量体の重合を活性化する光開始剤系0.1～10重量%；

より本質的になる組成物を重合して形成された反射ホログラムを含むエレメント。

【請求項7】 A. 第1のガラス板

B. (a) ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルホルマール、これらのセグメントを主要部として含むインターポリマーおよびこれらの混合物よりなる群から選ばれた重合体バインダー25～75重量%；

(b) カルバゾール含有単量体およびフェニル、フェノキシ、ナフチル、ナフチルオキシ、3個までの芳香環を含むヘテロ芳香族基、塩素および臭素を1個またはそれ以上含む液体単量体よりなる群から選ばれたエチレン性不飽和単量体5～60重量%；

(c) 可塑剤 0～25重量%；および

(d) 前記活性線により活性化されうる光開始剤系0.1～10重量%；
より本質的になる組成物を活性線に露光して形成された重合体反射ホログラム、

C. ポリビニルブチラールインターリーブ、および

D. 第2のガラス板

からなるガラスラミネート構造物。

【請求項8】 A. (a) ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルホルマール、これらのセグメントを主要部として含むインターポリマーおよびこれらの混合物よりなる群から選ばれた重合体バインダー25～75重量%；

(b) カルバゾール含有単量体およびフェニル、フェノキシ、ナフチル、ナフチルオキシ、3個までの芳香環を含むヘテロ芳香族基、塩素および臭素を1個またはそれ以上含む液体単量体よりなる群から選ばれたエチレン性不飽和単量体5～60重量%；

(c) 可塑剤 0～25重量%；および

(d) 前記活性線により活性化されうる光開始剤系0.1～10重量%；

より本質的になり、かつ支持体に取り付けた光重合体フィルムを像形成させて重合体反射ホログラムを形成させ、
B. 前記重合体反射ホログラムを第1のガラス板に接着させ、

C. ポリビニルブチラールインターリーブを前記重合体反射ホログラムに隣接して位置決めし、

D. 相手の第2のガラス板を前記のポリビニルブチラールインターリーブに隣接して位置決めし、そして

E. 前記B～Dのステップで形成された構造物に熱と圧力を加えてガラスラミネートを形成させる

ことからなる、ホログラムを含むガラスラミネート構造物を形成する方法。

【発明の詳細な説明】

〔産業上の利用分野〕

本発明は、画像化された層が非画像区域とは異なる屈折率の画像区域を含むようなイメージング系に関する。さらに詳細には、本発明はこの屈折率画像が反射ホログラムであるような系に関する。

〔技術的背景と従来技術〕

「画像記録」の用語は、通常記録媒体中に光吸収の空間パターンを形成する過程を意味するものとされている。写真的の諸プロセスは、この方式の方法の良く知られた例である。

しかしながら、広義の意味において「画像」なる語は、試料中を通過する光線のビームに所望の変調を生じさせるような、試料の光学的諸性質の空間的变化を意味している。一般に屈折率像、そして特にホログラムは、像を通過する光ビームの振幅ではなく位相を変調するが通常位相ホログラム (phase hologram) といわれる。位相ホログラム像記録系は、記録媒体中に光学的吸収ではなく変動する屈折率の空間パターンを作り、かくして光ビームを吸収することなしにそれを変調することができる。

この形式の屈折率画像はまた外見上は吸収性画像にあまり似ていないいくつかの光学的エレメントまたはデバイスを包含する。これらの例にはホログラフイーレンズ、回折格子、鏡、および光学的導波管などがある。

ホログラフイーは、光学的情報貯蔵の一形態である。その一般原理は、いくつかの文献例えばE. N. レイス氏とJ. ウパトニーク氏の「レーザによる写真術」SCIENTIFIC AMERICAN 121, No. 6, 24～35 (1965, 6月号) 中に記載されている。要約すると、写真をとるかまたは画像化される対象は、コヒーレントな、例えばレーザからの光で照射され、感光性の記録媒体、例えば写真用乾板がこの対象から反射された光を受けるように配置される。この対象上の各点は記録媒体の全面に向けて光を反射し、媒体上の各点は全対象からの光を受け取る。この反射されて来た光ビームは対象ビームと呼ばれている。コヒーレント光の一部は対象をバイパスして、媒体に対して直接鏡により同時に照射される。このビームは参照ビームと呼ばれている。記録媒体上で記録されるものは何かといえば干渉パターンであり、媒体上に当たった参照ビームと対象ビームとの干渉から生じたものである。処理された記録媒体がついで証明され適切に観察されるとき、照明光源からの光は対象から媒体に最初に到達した波面を再現するようにホログラムにより回折され、その結果窓を通じた対象の実際の像と似たホログラムが、完全な三次元の形で、完全な視差を伴って観察される。

参照ビームと対象ビームとを、記録媒体の同一の側から入射させて作られたホログラムは透過ホログラムといわれている。記録媒体中の対象ビームと参照ビームとの相互作用は、異なる屈折率をもつ材料のフリンジを形成し、これは記録媒体の面に対しほぼ垂直である。このホログラムを透過光で観察するとにより再生するとき、これらのフリンジは光を屈折して見られる虚像を作る。このような透過ホログラムは米国特許第3,506,327号、同第3,838,903号および同第3,894,737号などで開示されているような、良く知られた公知方法で作ることができる。

回折格子はもつとも簡単な透過ホログラムである。これは2つのコヒーレント平面波のホログラムであり、単一のレーザビームを分割し、そして記録媒体の所でこの両ビームを合体することにより作ることができる。

このコヒーレントであり、かつ互に直角に偏光されていない、2つの平面波により作られた干渉パターンは、サイン波形の強度分布をもつ一組の均一に離れたフリンジである。2つの波が記録媒体上に到達したとき、それらは一組の均一に離れたフリンジを作り、これはサイン波形状に変化する屈折率をもち、2つのビームの間の角の中心線に平行に配列されており、一般に回折格子といわれている。もしこの2つの波が記録媒体の表面に関して等しい角度で入射し、そして両者が記録媒体の同じ側に入射するならば、このフリンジは媒体の表面に直角であり、そして回折格子は非傾斜であるといわれる。形成されたホログラム格子は、それを通過する光が回折されるから透過格子であるといわれている。この格子がフリンジ間の距離よりもずっと厚いときは厚型といわれ、一般に空間格子とされている。

回折格子はその回折効率、すなわち回折された入射光のパーセント、およびその厚みによつて特性化される。厚いホログラム回折格子に対する簡単でしかも有用な論理は、コーゲルニク氏により改竄された一般に「連結波理論」として知られたものである(H. コーゲルニク、「厚いホログラム格子の連結波理論」Bell Syst. Tech. J., 48, 2909~2947, 1969) この理論は回折効率、格子厚み、入射光の波長、および入射光の角度などの関係を取扱っている。屈折率記録系に関するこの理論の有用な考察はトムリンソン氏の論文の第2節に示されている(W. J. トムリンソンとE. A. シヤンドロス、「有機光化学的屈折率画像記録系」Adv. in Photochem., Vol. 12, J. N. ピット氏他編、ワイレイ社刊行、1980, pp. 201~281)。

参照ビームと対象ビームとを記録媒体の反対側から、両者がほぼ反対の方向に入射するようにして作られたホログラムは反射ホログラムといわれている。記録媒体中の対象ビームと参照ビームとの相互作用は異なる屈折率をもつ材料のフリンジを形成し、これは記録媒体の面に対してほぼ平行な平面である。このホログラムが再生されるとき、これらのフリンジは観察者の方に入射光を後に

反射する鏡として作用する。それ故、このホログラムは透過光よりむしろ反射光で観察される。この形式のホログラムの波長感度は非常に大きいので、再生のためには白色光を用いてもよい。

反射ホログラムは、記録媒体の裏側にある対象上に媒体を貫通してコヒーレント光が投射される、ライン内(in-line)または軸上法(on-axis)により作ることができる。この場合、反射された対象ビームは戻つて来て、記録媒体の面で投射ビームと交叉し、媒体の面に実質的に平行なフリンジを作る。反射ホログラムはまた軸外法により作ることができ、ここでは参照ビームは記録媒体の1つの側上に投射され、そして対象ビームは媒体の反対の側上に投射される。この場合は、対象ビームは記録媒体を通過しなかつたコヒーレント光で、対象を照射することにより形成される。むしろ、コヒーレント光の本来のビームを2つに分割し、一方の部分は媒体上に投射されそして他方の部分は媒体の後方の対象上に投射するようにされる。軸外法で作られる反射ホログラムは米国特許第3,532,406号中で述べられている。

ホログラム鏡はもつとも簡単にできる反射ホログラムである。これは実質的に反対方向から記録媒体中で交叉する、2つのコヒーレント平面波のホログラムである。これは1つのレーザビームを分割しそして記録媒体の所で両ビームを再結合することにより作ることができ、あるいは分割しないレーザビームを対象のうしろの平面鏡上に媒体を通じて投射することもできる。透過ホログラムのように、サイン波形の強度分布をも一組の均一に離れたフリンジが形成され、これは2つの投射ビーム間の鈍角の2等分線に平行に配向している。もしこの鈍角が180°であり、そして投射ビーム媒体面に対して直角であるならば、このフリンジは媒体面に対して平行となるであろう。もしこの鈍角が180°以下であり、あるいは両ビームが媒体面に対して直角でないならば、反射フリンジは媒体面に関して鋭角に傾斜して形成されるであろう。このホログラム鏡は、その反射効率即ち反射された入射光のパーセント、および反射光のスペクトル帯域幅と分光特性などにより特性化される。

反射ホログラムを形成する実質的に水平なフリンジは、透過ホログラムを形成する垂直なフリンジよりも、記録するのが2つの理由でずっと困難である。第1の理由は高い解像性に対する必要性である。即ち単位長さ当たりより多くのフリンジ、つまりフリンジの間隔がより小さくなることの必要性である。水平な反射ホログラムは、透過ホログラムよりも単位長さ当たりほぼ3倍~6倍多いフリンジを必要とする。第2の理由は記録媒体の縮みに対する水平フリンジの敏感性である。露光中の記録媒体の収縮は、いかなるものでもフリンジの消失の傾向があり、甚だしいときはホログラムが形成されるのも阻止される。これは透過ホログラムの場合と対照的であり、この場合、もしフリンジが媒体面に対し直角ならば

収縮はほとんどかまたは全く影響しないし、そしてもし透過フリンジが媒体面から45°以上傾いているときは比較的僅かな面像の歪みを生ずるだけである。

体積ホログラムを記録するために各種の材料が用いられている。より重要なものに関してはハロゲン化銀乳剤、硬化された重クロム酸ゼラチン、強誘電体結晶、フオトポリマー、フオトクロミックスおよびフオトジクロミックスなどがある。これらの材料の特性についてはL. ソリマー氏とD. J. クック氏著のVolume Holography and Volume Gratings、の第10章、pp. 254~304、1981、アカデミックスプレス社刊中で述べられている。

重クロム酸ゼラチンは、体積ホログラムの記録用にもつとも広く用いられていた材料である。この材料はその高い回折効率と低いノズル特性のために広く選ばれて来た。しかしながら、重クロム酸ゼラチンは貯蔵寿命が短かくかつ湿式の処理を必要とする。感光板は新たに調製しなければならぬし、また予め硬化されたゼラチンを用いなければならない。湿式処理はホログラムの調製に際して追加的な工程が必要なことを意味し、また処理中にゼラチンの膨潤と引き続く収縮とに起因してホログラムに変化が起きることも意味している。ホログラムが作られるそのたびごとに感光板を新たに作ることの必要性および湿式処理に伴う問題は重クロム酸処理のゼラチンを用いて再現性を達成することをきわめて困難にしている。

初期のホログラムは、多くの処理工程を必要とする、ハロゲン化銀または重クロム酸コロイドから作られていたのだが、1回の処理工程だけで良い光重合性エレメントが提案されている。参考としてここにあげる、米国特許第3,658,526号では1回の処理工程で、固体の光重合性層から安定な高解像力をもつホログラムの製法を述べており、ここではホログラフ情報をもつ活性線に対して、光重合性層の1回の像露光により永久的な屈折率画像が得られている。形成されたこのホログラフ画像は、引き続き均一な活性線露光により破壊されることなく、しかもむしろ定着しないしは増強される。

しかしながら、それらの多くの利点にも拘わらず、このハウ氏によつて提案された固体光重合性層は可視光線に対して限定された感度をもち、またこれから作られた反射ホログラムは最上のものでも貧弱であり、ほとんどかあるいは全く反射効率のないものであつた。そこで、反射ホログラムを作るための改良された方法と組成物に対する必要性が存在し続けている。

〔発明の要約〕

本発明は、記録媒体として貯蔵安定性の、固体の光重合性エレメントを用いることにより、改良された反射効率と増大した分光帯幅をもつ反射ホログラムを作るための改良された一方法を提供する。一つ具体例において、本発明は記録媒体中にホログラムを形成する干渉パターンを生じさせるために、コヒーレントな活性線の

参照ビームと同じ放射線の対象ビームとを、反対側から前記媒体層に入射させることによる、反射ホログラムを作る方法において、前記媒体は実質的に固体の、光重合性の層であり、これは

(a) ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルホルマール、これらを大部分含むインターポリマーおよびこれらの混合物よりなる群から選ばれた重合体バインダー；

(b) カルバゾール含有単量体およびフェニル、フェノキシ、ナフチル、ナフチルオキシ、3個までの芳香環を含むヘテロ芳香基、塩素および臭素を1個またはそれ以上含む液体単量体よりなる群から選ばれたエチレン性不飽和単量体；および

(c) 前記活性線により活性化される光開始剤系、から本質的に構成されるものである、反射ホログラムを作るための改良された方法が提供される。好ましい具体例中で、液体モノマーはフェノキシエチルアクリレートである。さらに好ましい具体例中で、エチレン性の不飽和モノマーはN-ビニルカルバゾールとフェノキシエチルアクリレートとの混合物である。

驚くべきことに、この記録媒体中に形成された反射ホログラムは、記録媒体を引き続いて液体強調剤によつて処理されるか、または少なくとも50℃の温度に引き続いて加熱することによつて強調されることが認められた。そこで、本発明のいま1つの具体例では、実質的に固体の光重合性記録媒体に反射ホログラムを形成しかつ強調する方法で、この方法は

A) この記録媒体の第1の側にコヒーレントな活性線参照ビームを投射し、この記録媒体は

(1) ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルホルマール、これらのセグメントを大部分含むインターポリマーおよびこれらの混合物よりなる群から選ばれた重合体バインダー；

(2) カルバゾール含有単量体およびフェニル、フェノキシ、ナフチル、ナフチルオキシ、3個までの芳香環を含むヘテロ芳香基、塩素および臭素を1個またはそれ以上含む液体単量体よりなる群から選ばれたエチレン性不飽和単量体；および

(3) 前記活性線により活性化される光開始剤系；から本質的に構成されるものであり；

B) この光重合性層の第2の側に参照ビームに対して略ぼ反対方向に、同じコヒーレント活性線の対象ビームを層の中の平面内で参照ビームと交叉するように投射し、これにより反射ホログラムが形成され；

C) この画像のできた光重合性層を、一様な活性線源によつて照射し；そして

D) この照射された反射ホログラムを、光重合性層の膨潤剤である液体強調剤で処理するか、あるいはこの照射された反射ホログラムを、ホログラムの反射性を強め

るため、一定時間少なくとも50℃の温度に加熱するのいずれかを行う、

ことからなる、反射ホログラムを形成しかつ強調する方法が提供される。

〔発明の具体的説明〕

本発明において、反射ホログラムは透明な寸度安定性の良い基体上に、約10~100 μ m厚みの新規な、実質的に固体の光重合性組成物のうすい層をもつことからなる、実質的に固体の光重合性記録媒体を用いて作られる。

「ライン内」または「軸上」法の場合、均一なレーザー光のコヒーレントビーム、例えば平行光とされた488nmのアルゴンイオンレーザービームは、光重合性層の平面に対する垂線から70°までの角度で、重合性層の第1の表面上に投射される。この平行光とされたビームの一部が「参照ビーム」として機能すると同時に、平行光ビームの一部は層と透明な基体とを透過して層の後方にある物体を照射する。物体によって反射されたこの透過しレーザー光の部分は「対象ビーム」となり、これは層の第2の面の裏側に背面投射され、層の内面で参照ビームと干渉し、参照ビームと対象ビームとの間の鈍角の2等分線に対して平行に並んだフリンジを形成する。層の内面のフリンジの集合体は、層の表側の面に光を当ててみるとき反射ホログラムとなる。この方法の潜在的な困難性は、媒体層が入射平行光ビームのかかなりの部分を吸収し、そのため反射される対象ビームが満足なホログラムを作るには余りにも弱くなることである。本発明の特徴点は、これらの潜在的な問題を最小とするように容易に調製できることである。

この方法の「軸外」法の場合、この潜在的な困難性は、レーザー光の均一なコヒーレントビームを分解することにより一部除去することができる。分割されたビームの一つは参照ビームとして第1の表側の免状に投射され、そして第2の分解ビームは光重合性層をバイパスして、層の後方の物体を直接照射するようにされる。対象ビームを形成する反射光は、分割ビームの強度比を調節することにより簡単にその強度を調整することができる。

対象ビームを作るために照射される物体は本来の3次元的な物体であつてもよいし、またはそれ自体反射もしくは透過ホログラムであつても良い。物体としてホログラムを用いるとき、対照ビームを作るためには虚像が構成される。物体として反射ホログラムが用いられるときは、光重合性層の後においてライン内法で簡単に再生することができる。物体として透過ホログラムが用いられるときは、虚像を構成させそして対照ビームを作るために、分割ビームをブラツク角でホログラムに照射する。

本発明の方法に有効な材料を評価する目的のため、ホログラム鏡が調製されそして反射効率、分光的帯域幅および最大反射の波長などが測定された。フィルムエレメントは次の順序に；厚み0.1mmの透明なポリエチレンテ

レフタレートフィルム基体；厚み約15~35 μ mの間の塗布、乾燥された光重合性層；および厚み0.023mmのポリエチレンレフタレートカバーシート、構成されている。

塗布されたフィルムは一樣な大きさに切り分けられ、カバーシートをとり除き、ついでフィルムはアルミの前面鏡をもつ裏のガラス面またはガラス板のいずれかに、粘着性の塗膜を直接に手でラミネートすることにより貼り付けた。フィルム基体はラミネート上にそのまま置かれ、露光と取扱い操作中に層を保護するための役をする。

前面鏡に貼り付けた塗膜について、ホログラム鏡は平行光とされた488nmのアルゴンイオンレーザービームに対し、TEM₀₀モードで、フィルム面に対し垂直に向け、そして自身に裏から反射されるように、同じ露光条件の下に活性線に露光することにより形成させられた。ホログラム鏡の記録後、フィルム試料は紫外光と可視光に対して全面露光された。フィルム基体と塗膜とはついで前明鏡からとり除かれ、未処理のホログラム鏡の透過スペクトルが、普通の分光光度計を用いて400~500nmで測定された。最高反射効率、波長、2分の1最高値における帯域幅(fwhm)などが透過スペクトルから測定された。このホログラム鏡は、ついで普通のオープン中で80℃または150℃に30分間加熱して熱処理をし、室温にまで冷却し、そして再度その透過スペクトルを測定し記録することによって解析された。

ガラス板に貼り付けた塗膜はホログラム鏡を作るために、各板にレーザービームを後に反射させる表面アルミ鏡をしつかりとグランプ止めた点以外は、前述の表面鏡に貼り付けたものと同じ方法で露光をされた。ホログラム鏡をもつ塗膜試料は前述のように全面露光された。一般にフィルム基体ついで除去され、ガラス板上に塗膜が残された。未処理のホログラム鏡は、その透過スペクトルを測定し記録することにより解析され、普通のオープン中で150℃に加熱することにより熱処理した後、室温に冷却し、そして再度解析をされる。

公知の固体処方を用いた反射効率は代表的に10%以下であつたが、これに反して90%もの高い反射効率が本発明の方法を用いて達成できる。

本発明の方法に用いられる改良された光重合性組成物は実質的に固体であり、そして永久的な基体に付与された層として普通用いられる。この組成物は通常のどの方法によつても基体上に直接に塗布することができるし、あるいは寸度安定性でかつ、好ましく活性線に対して透明な、ポリエチレンレフタレートのような一時的の基体に、剥離可能に被着された光重合性層からなる、保存に安定な予め成形されたエレメントとして基体にラミネートすることもできる。この基体に支持された光重合性層の外側には、これに剥離可能に被着された一時的の保護用カバーシート、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等をもつことができる。一般にこのカバーシートは光

重合性層に対してはより弱い接着性をもち、そして永久的基体はより強い接着性を有している。通常の間層または塗膜を、このエレメントに必要とされる接着および／または剥離特性を助けるために用いることができる。

この光重合性層は熱可塑性の組成物であり、活性線に対する露光に際して組成物の屈折率とレオロジー的特性を変えるように、架橋結合を生じまたはより大きな分子量のポリマーを形成する。好ましい光重合性組成物は1個または数個のエチレン性不飽和基を、通常末端位置に含む化合物のフリーラジカル付加重合と架橋結合が組成物を硬化しかつ不溶性化するような組成物である。光重合性組成物の感光性は光開始剤系により高められ、これには実際の放射線源、例えば可視光線に対して組成物を増感するような成分を含ませることもできる。普通バインダーが、どんな物理的性質をフィルムまたはラミネートがもつだろうかと同時にこの発明で利用されるだろうかという点から、実質上乾いた光重合性フィルムまたは層のもつとも重要な成分である。バインダーは露光前にはモノマーと光開始剤とを含む媒体としての役目をし、屈折率の基準値を与え、そして露光後は反射ホログラムまたは形成された屈折率画像のため必要とされる物理的および屈折率特性に寄与をする。屈折率に加えて、固着性、接着性、柔軟性、混合可能性、引張り強度などは、バインダーが屈折率媒体中に用いるのに適当とされるときに決定するいくつかの特性である。

光重合性層は均一な厚みの固体シートであると同時に、少なくとも3つの主要成分から構成されている、即ち、固体の溶剤可溶性のプレフォームドポリマー材料；プレフォームポリマー材料とは実質的に相異なる屈折率をもつポリマー物質を作るように、付加重合することのできる少なくとも1つのエチレン性不飽和モノマー；および活性線により活性化される光開始剤系である。この層は固体の組成物ではあるけれども、各成分は増露光の前、その間およびその後も、定着または最終の均一化処理普通活性線に対する追加の均一露光、また加熱温度の熱処理によりそれらが破壊されるまでは内部拡散をする。内部拡散は組成物中に非反応性の可塑剤を加えることにより促進される。代表的にこの組成物は液体モノマーを含んでいるが、固体のモノマー成分を単独にあるいは液体モノマーとの組合せのいずれかで含むことができ、これは固体組成物の中を内部拡散することができ、そしてプレフォームドポリマー材料から離れた屈折率をもつ、ポリマーまたはコポリマーを作るように反応することができる。

高反射性の反射ホログラムを作るための、個体の光重合性組成物に有用なプレフォームドポリマー材料はポリビニルアセテート、ポリビニルフルマル、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、およびこれらの混合物などである。またその構造中に前記ポリマーの大きなセグメントまたは部分を含むインターポリマーも有

用である。これら特定のプレフォームドポリマー物質を用いることにより、従来用いられていた光重合性層に対比して増強された反射ホログラムを作ることが可能である。

本発明の実施に有用なエチレン性不飽和モノマーは、エチレン性不飽和のカルバゾールモノマー、例えばN-ビニルカルバゾールおよび／または付加重合することのできる100℃以上の沸点をもつ液体のエチレン性不飽和化合物である。この単量体は、フェニル、フェノキシ、ナフチル、ナフチルオキシ、3個までの芳香環を含むヘテロ芳香基、塩素および臭素よりなる群から選ばれる置換基を含んでいる。モノマーは少なくとも1つのこのような部分を含んでおり、そしてもしモノマーが液体のまゝでいるならば、2個またはそれ以上の同一または異なる部分の基を含むことができる。均等なものと思われる基は次の置換基で、モノマーが液体のまゝでありかつ光重合性層中で拡散しうらば低級アルキル、アルコキシ、ヒドロキシ、カルボキシ、カルボニル、アミノ、アミド、イミドまたはこれらの組合せなどの置換をすることができる。単独のモノマーとしてまたはこの形式の液体モノマーとの組合せで用いることのできる、適当なモノマーには以下のものが含まれるがこれに限定されるものではない、スチレン、2-クロロスチレン、2-プロモスチレン、メトキシスチレン、フェニルアクリレート、β-クロロフェニルアクリレート、2-フェニルエチルアクリレート、2-フェノキシエチルメタアクリレート、フェノキシエチルモノアクリレート、2-(p-クロロフェノキシ)エチルアクリレート、ベンジルアクリレート2-(1-ナフチルオキシ)エチルアクリレート、2,2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)-プロパンジアクリレートまたはジメタアクリレート、2,2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)-プロパンジメタアクリレート、ポリオキシエチル-2,2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)プロパンジメタアクリレート、ビスフェノール-Aのジ(3-メタアクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、ビスフェノール-Aのジ(2-メタアクリルオキシ)エーテル、ビスフェノール-Aのジ(3-アクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、ビスフェノール-Aのジ(2-アクリルオキシエチル)エーテル、エトキシレートビスフェノール-Aジアクリレート、テトラクロロビスフェノール-Aのジ(3-メタアクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、テトラクロロビスフェノール-Aのジ(2-メタアクリルオキシエチル)エーテル、テトラプロモビスフェノール-Aのジ(3-メタアクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、テトラプロモビスフェノール-Aのジ(2-メタアクリルオキシエチル)エーテル、ジフェノール酸のジ(3-メタアクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、1,4-ベンゼンジオールジメタアクリレ

ト、1,4-ジイソプロペニルベンゼン、1,3,5-トリイソプロペニルベンゼン、ハイドロキノンメチルメタアクリレート、および2-〔B-(N-カルバゾイル)プロピオニルオキシ〕エチルアクリレートなどである。

本発明において用いるのに好ましい液体モノマーは2-フェノキシエチルアクリレート、2-フェノキシエチルメタアクリレート、フェノールエトキシレートモノアクリレート、2-(p-クロロフェノキシ)エチルアクリレート、p-クロロフェニルアクリレート、フェニルアクリレート、2-フェニルエチルアクリレート、ビスフェノール-Aのジ(2-アクリルオキシエチル)エーテル、エトキシレートビスフェノール-Aジアクリレートおよび2-(1-ナフチルオキシ)エチルアクリレートなどである。

カルバゾールの窒素原子上にエチレン性の置換基をもつ、エチレン性不飽和カルバゾールモノマーは代表的に固体である。この形式の適当なモノマーにはN-ビニルカルバゾールと3,6-ジプロモ-9-ビニルカルバゾールが含まれる。N-ビニルカルバゾールが好適である。

特に好ましいエチレン性不飽和モノマーは、N-ビニルカルバゾールを前記の好ましい液体モノマー、特に2-フェノキシエチルアクリレート、フェノールエトキシレートモノアクリレート、エトキシレートビスフェノール-Aジアクリレート、またはこれらの混合物と組合せて使用することからなるものである。

本発明に有用な液体であるが、これらはH. カモガワ氏他がJournal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, Vol. 18, pp. 9~18, (1979)で述べている。エチレン性不飽和カルバゾールモノマーのような、エチレン性不飽和固体モノマーの1種または数種と混合して用いることもできる: 2-ナフチルアクリレート; ペンタクロロフェニルアクリレート; 2,4,6-トリプロモフェニルアクリレート; ビスフェノール-Aジアクリレート; 2-(2-ナフチルオキシ)エチルアクリレート; およびN-フェニルマレミド。

本発明の具体化に際しては、熱強調処理の間に架橋結合化することが好ましく、例えば2個または数個のエチレン性不飽和末端基を含む多官能性モノマーの少なくとも1つを、約5重量%までの量で光重合性層中に加えられる。適当なかかる多官能性モノマーは、前に定義したビスフェノール-Aのアンリル性付加物および以下のようなアクリルおよびメタアクリルエステルである: 1,5-ペンタンジオールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ヘキサメチレングリコールジアクリレート、1,3-プロパンジオールジアクリレート、デカメチレングリコールジアクリレート、デカメチレングリコールジメタアクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリレート、2,2-ジメチロールプロパンジアクリレート、グリセロールジアク

リレート、トリプロピレグリルジアクリレート、グリセロールトリアクリレート、トリメチロールプロパンアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ポリオキシエチレートトリメチロールプロパントリアクリレートとトリメタアクリレートおよび米国特許第3,380,831号中で述べられたのと類似の化合物、ペンタエリスリルテトラアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタアクリレート、ポリオキシプロピルトリメチロールプロパントリアクリレート(462)、エチレングリコールジメタアクリレート、ブチレングリコールジメタアクリレート、1,3-プロパンジオールジメタアクリレート、1,2,4-ブタントリオールトリメタアクリレート、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジメタアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタアクリレート、トリメチロールプロパントリメタアクリレート、1,5-ペンタンジオールジメタアクリレート、ジアルリルマレート等。

好ましい多官能性モノマーには、ビスフェノール-Aエポキシ付加物のジアクリレートまたはジメタアクリレートが含まれ、例えばビスフェノール-Aのジ(2-アクリルオキシエチル)エーテル、エトキシレートビスフェノール-Aジアクリレート、ビスフェノール-Aのジ(3-アクリルオキシ-2-ヒドロキシフェニル)エーテルおよびテトラプロモ-ビスフェノール-Aのジ(2-アクリルオキシエチル)エーテルである。

本発明を実施する際に有用な光開始剤系には、スペクトルの感応性を特別に有用性をもつ範囲例えば近紫外域、およびレーザが放射する可視および近赤外域などに延長される増感剤と光開始剤とが含まれる。

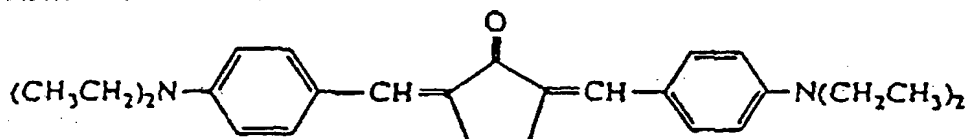
活性光により活性化されかつ185℃およびこれ以下の温度で熱的に安定な、フリーラジカル発生性付加重合開始剤の適当なものには、置換または見置換の多核キノン類が含まれ、これは共役した炭素環系中に2個の核内炭素原子をもつ化合物で、例えば9,10-アンスラキノ、1-クロロアンスラキノ、2-クロロアンスラキノ、2-メチルアンスラキノ、2-エチルアンスラキノ、2-tert-ブチルアンスラキノ、オクタメチルアンスラキノ、1,4-ナフトキノ、9,10-フェナンスレキノ、1,2-ベンズアスラキノ、2,3-ベンズアスラキノ、2-メチル-1,4-ナフトキノ、2,3-ジクロロナフトキノ、1,4-ジメチルアンスラキノ、2,3-ジメチルアンスラキノ、2-フェニウアンスラキノ、2,3-ジフェニルアンスラキノ、アンスラキノアルファスルホン酸ナトリウム、3-クロロ-2-メチルアンスラキノ、レテンキノ、7,8,9,10-テトラヒドロナフトセンキノ、および1,2,3,4-テトラヒドエンズアンスラセン-7,12-ジオンなどである。他の光開始剤で、これが85℃の低い温度において熱的に活性であつたとしても有用なものがあつた、これには米国特許第

2, 760, 863号中で説明された近接ケトアルドニルアルコールが含まれ、これはベンゾイン、ピパロインのようなもの、例えばベンゾインメチルおよびエチルエーテルのようなアシロインエーテル類、 α -メチルベンゾイン、 α -アリルベンゾインおよび α -フェニルベンゾインを含む α -炭化水素置換芳香族アシロイン類などである。

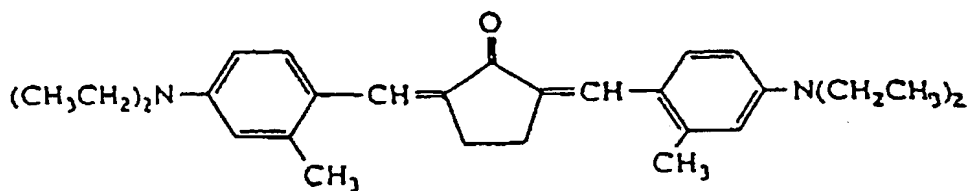
米国特許第2, 850, 445号；同第2, 875, 047号；同第3, 097, 096号；同第3, 074, 974号；同第3, 097, 097号；同第3, 145, 104号；および同第3, 579, 339号などで説明されているような光還元性の色素および還元剤、同様に米国特許第3, 427, 161号；同第3, 479, 185号；同第3, 549, 367号；同第4, 311, 783号；同第4, 622, 286号；および同第3, 784, 557号などで説明されているようなフェナジン系、オキサジン系、およびキノン系の色素類；ミヒラー氏ケトン、ベンゾフェノン、水素供与体と組合せた2, 4, 5-トリフェニルイミダゾリルダイマ、およびこれらの混合物などを開始剤として用いることができる。色素増感された光重合についての有用な論評は、D.F.イートン氏による「色素増感された光重合」、D.H. フォルマン氏他編、Adv. in Photochemistry, Vol. 13, pp. 427~487, Wiley社刊、1986年で見ることができる。米国特許第4, 341, 860号のシクロヘキサジエノン化合物も、開始剤として同様に有用である。

好ましい公開資料には、CDM-HABI、即ち、2- (o *

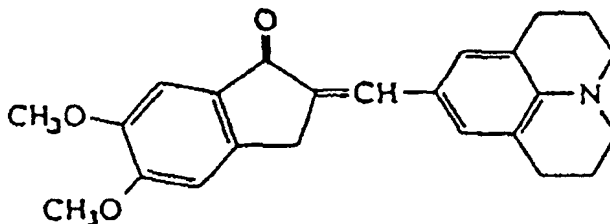
*-クロロフェニル)-4, 5-ビス (m-メトキシフェニル)-イミダゾールダイマ；o-Cl-HABI、即ち、1, 1'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス (o-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-；およびTCTM-HABI、即ち、1H-イミダゾール、2, 5-ビス (o-クロロフェニル)-4-[3, 4-ジメトキシフェニル]-、ダイマが含まれ、これらの各々は水素供与体、例えば2-メルカルプトベンズオキサゾールと共に用いられる。光開始剤と共に有用な増感剤には、メチレンブルーおよび米国特許第3, 554, 753号；同第3, 563, 750号；同第3, 563, 751号；同第3, 647, 467号；同第3, 652, 275号；同第4, 162, 162号；同第4, 268, 667号；同4, 351, 893号；同第4, 54, 218号；同第4, 535, 052号；および同第4, 65, 769号で説明されているものが含まれる。特に好ましい増感剤には以下のものが含まれる：DBC、即ち、シクロペンタノン：2, 5-ビス- { [4- (ジメチルアミノ)-2-メチルフェニル]-メチレン}；DEAV、即ち、シクロペンタノン、2, 5-ビス { [4- (ジエチルアミノ)-フェニル]-メチレン}；およびジメトキシ-JDI、即ち、1H-インデン-1-オン、2, 3-ジヒドロ-5, 6-ジメトキシ-2- { (2, 3, 6, 7-テトラヒドロ-1H, 5H-ベンゾ [i, j] キノリジン-9-イル) メチレン}-、これはそれぞれ以下の構造を有している：



DBC



DEAV



ジメトキシ-JDI

本発明の固体光重合性組成物は、画像化された組成物

の屈折率変調を強調するために可塑剤を含ませることが

できる。下層剤は組成物の重量の約2%から約25%までの量で用いることができ、好ましくは5から約15重量%である。適当な可塑剤にはトリエチレングリコール、トリエチレングリコールジアセテート、トリエチレングリコールジプロピオネート、トリエチレングリコールジカプリレート、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールビス(2-エチルヘキサノエート)、テトラエチレングリコールジヘプタノエート、ポリ(エチレングリコール)、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテル、イソプロピルナフタレン、ジソプロピルナフタレン、ポリ(プロピレングリコール)、グリセリルトリブチレート、ジエチルアジペート、ジエチルセバケート、ジブチルセバケート、トリブチルフオスフェート、トリス(2-エチルヘキシル)フオスフェート、ブライ[®]30 $[C_{12}H_{26} : (OCH_2CH_2) : OH]$ 、およびブライ[®]35 $[C_{12}H_{26} : (OCH_2CH_2) : OH]$ などが含まれる。これらの系に用いるために特に好ましい可塑剤はトリエチレングリコールジカプリレートとテトラエチレングリコールジヘプタノエートである。同じように、トリエチレングリコールジカプリレートとテトラエチレングリ

前述のものに加えてその他の成分が、種々の分量で光重合性組成物中に存在することできる。このような成分には光学増白剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、水素供与体および開放剤などが含まれる。

本発明の方法に有用な光学増白剤はヘルド氏の米国特許第3,854,950号で述べられたものが含まれる。好ましい光学増白剤は7-(4'-クロロ-6'-ジエチルアミノ-1',3',5'-トリアジン-4'-イル)アミノ3-フェニルマリンである。本発明に有用な紫外線吸収剤もまたヘルド氏の米国特許第3,854,950号中で述べられている。

有用な熱安定剤にはハイドロキノン、フェニドン、p-メトキシフェノール、アルキルおよびアリル置換されたハイドロキノンとキノン類、t-ブチルカテコール、ピロガロール、レジン酸銅、ナフチルアミン、ペータナフトール、塩化第一銅、2,6-ジ-t-ブチルp-クレゾール、フェノチアジン、ピリジン、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、p-トルキノールおよびクロルアニリンなどが含まれる。パソス氏の米国特許第4,168,982号で述べられているジニトロダイマ類も有用である。通常熱重合抑制剤が、光重合性組成物の保存中の安定性を増加するために存在させられよう。

光重合性組成物中で、連鎖移動剤として有用な水素供与体化合物には2-メルカプトベンズオキサゾール、2-メルカプトベンズチアゾール、4-メチル-4H-1,2,4-トリアゾール-3-チオールなどが含まれ、同様に多くの形式の化合物、例えば(a)エーテル類、(b)エステル類、(c)アルコール類、(d)アリル性また

はベンジル性の水素クメンを含む化合物、(e)アセター類、(f)アルデヒド類、および(g)マクラハン氏の米国特許第3,390,996号の第12欄、第18~58行で述べられたアミド類なども含まれる。イミダゾール型の開始剤とN-ビニルカルバゾールとの両者を含む系中で用いるのに適した水素供与体化合物は5-クロロ-2-メルカプトベンズチアゾール;2-メルカプトベンズチアゾール;1H-1,2,4-トリアゾール-3-チオール;6-エトキシ-2-メルカプトベンズチアゾール;4-メチル-4H-1,2,4-トリアゾール-3-チオール;1-ドデカンチオール;およびこれらの混合物である。バウア氏の米国特許第4,326,010号中で説明された化合物は開放剤として有用であることが認められた。好ましい開放剤はポリカプロラクトンである。

光重合性組成物中の各成分の分量は、光重合性層の全重量を基準に一般的に以下のパーセント範囲内である:モノマー5~60%、好ましくは15~50%;開始剤0.1~1.0%、好ましくは1~5%;バインダ25~75%、好ましくは45~65%;可塑剤0~25%、好ましくは5~15%;その他の成分0~5%、好ましくは1~4%。

本発明の新規な固体光重合性組成物を用いて形成された反射ホログラムは、約15%から60%以上の間で反射効率が改善される。驚くことに、このようなホログラムはホログラムを膨潤させる特別の液体でさらに処理をされるときは、その反射効率は有害な作用を受けることなく、不可逆的に70%またはそれ以上急上昇する。反射効率の増加と同時に、帯域幅も動じく増大する。

反射ホログラムを強調するのに特に有効な液体は、例えばアルコール、ケトン、エステル、グリコールアルキルエステルなどのような、ホログラムを膨潤することのできる極性有機液体である。かかる強調剤の1種または数種の利用は、一般に平衡画像強化の効果を必要とされるすべてに体してである。この強調剤は単一の液体であつてもよいし、または活性の異なる液体の混合物であつてもよい。水や炭化水素溶剤のような希釈剤を、強調剤の濃度を減少させるために存在させることができる。この希釈剤は「不活性溶剤」であり、それを単独でホログラム面に作用させたとき、反射効率に対して実質上何の作用もないものである。この希釈された強調剤は、最高反射率よりも低い限定された平衡強化が必要なときや、あるいは強調剤単独の使用ではホログラムの溶解がいく分か起きるような場合に使用される。このような限定された平衡強化処理は、さらに濃厚なまたはさらに活性な強調剤について使用することができる。

一般に強調剤は反射ホログラムが均一な活性線露光により定着された後で用いられる。反射ホログラムは強調剤中に浸けることができ、または他の手段によつて付与することもできる。

画像のできたホログラフ記録媒体に、この膨潤剤を付与するための方法は、反射ホログラムの均一な強化が得

られ、かつポリマー性の画像がこの強調剤の膨潤作用により、軟化され損傷を受けるのを防ぐように一般に調節される。理想的に、丁度良い強調剤は、画像面の流出やあるいは接触または圧縮力を及ぼす等のことなく、画像表面を均一に湿潤することが必要とされる。しかしながら、本発明の希釈剤で強化速度がよりおそくされかつくり返し可能とされるので、均一性は多くの応用により保証することができる。ホログラムにこの膨潤剤を均一に適用するためには、画像を歪ませたりまたは傷付けたりするような、まさつまたは圧縮力を伴なわいような方法であるならば、どのような方法も用いることができる。

強調剤を適用するよい方法は、強調剤を含ませたペンキ刷毛または多孔性のしんのようなアプリケータの端部で、画像区域を横切つてかるくふくことである。もし画像区域がこの方法には小さいものであるときは、小さなブラシまたはフェルトペンの先端で行うことができる。画像区域が大きなものときは、充分な長さのフェルトの先端をもつスクイージを用いることができる。いずれの場合でも、強調剤はアプリケータからホログラムに均一に適用され、そしてホログラム中に吸収されてその反射効率を増大させる。フェルトの代りに、紙および布または不織布のような、どのような多孔性材料でも使用することができる。同じように、強調剤は例えばエアブラシを用いて霧状に付与することもできるし、または液体のフィルム状に注意して塗り付けることもできる。余分の強調剤は既知の方法によりホログラムから取り除かれる。周囲温度または加温した温度の空気を用いた気流による、普通の蒸発または加速した蒸発は余分の強調剤を除くのに有効である。強調剤はまた非強調剤で希釈処理することにより除くこともできる。

本発明において有用な強調剤には2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノールおよび2-プロトキシエタノールのようなグリコールアルキルエーテル類；メタノール、エタノール、ブタノール、1-または2-プロパノールのようなアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、などのようなケトン類；酢酸エチルなどのようなエステル類；同じくその他の強調剤が含まれる。

前述の強調剤とともに存在することのできる希釈剤には水；116~149℃の沸点範囲をもつC⁸~¹⁰のイソパラフィン類の混合物であるソルトロール®50、フィリツブ
40 ペトロレウムウ社製品；ヘキサシ；シクロヘキサシ；ヘプタン；1,2-ジクロロエタン；トクロロトリフルオロエタン；その他などが含まれる。

典型的に、増加された平衡反射効率に達するための期間、高い活性剤によりホログラムの充分な強化処理を必要とする、全面的な反射ホログラムの最高の強化が望まれている。驚くべきことに、反射効率は処理剤が実質的に除去された後ですらこの平衡値に留つている。浸漬が
50 用いられなかつたとき、またはホログラムの隔離した区

域が強化されたときなどの場合、前記のコントロールされた付与方法はホログラム面の流出を防ぎ、そして処理剤を所望の隔離された区域内に留めて使用することができる。

本発明の新規な固体光重合性組成物を用いて形成された反射ホログラムは、約100%まで反射効率を強化するために熱処理することができる。この具体例では、反射ホログラムがまず本発明の光重合性層中に形成され、ついで50℃以上のそして好ましく100~160℃の間の温度で、最大の強化になる期間加熱される。熱強化処理は活性幅射線の定着処理工程の前または後のいずれかで行うことができる。典型的には定着工程の前に行われ、そしてホログラム中の光重合性材料の熱的硬化または重合によるホログラムの強化を、同時に定着に用いることもできる。熱硬化の完了後、必要があれば、この強化されたホログラムは活性幅射線で均一に照射することにより定着することができる。熱強化の速度と熱硬化の速度のいずれも温度の上昇とともに増大する。

本発明のこの具体化例の実施に際して、一旦形成されたホログラムはその反射効率を強化するためにどんな方法によつても加熱することができる。ホログラムは対流オープン中の加熱、赤外またはマイクロウェーブの照射、熱板またはラミネーションプレス中での接触加熱などによつて加熱することができる。どのような方法が用いられるとしても、反射ホログラムを含んでいる光重合性層の歪みや損傷を防ぐための注意を払う必要がある。

熱強化具体例の特に有用な応用は、風防ガラスに用いるための「ヘッドアップ」ディスプレイ、およびその他のこのようなガラスラミネート構造体の製造である。このような例では、ガラス板が本発明のポリマー性反射ホログラムに適用される。反射ホログラムは、ガラス板に予め付与された光重合性層中に直接に形成することもできるし、または一時的の基体をもつ光重合性層中に予め形成させ次いでガラス板にラミネートして作ることができる。後者の予め形成させる操作法においては、ガラス板にラミネートする間に、反射ホログラムを熱強化するのに充分な加熱が用いられる。一時的の基体を取り除いた後で、ラミネートされたガラス板はヘッドアップディスプレイとして用いられる。さらに詳細には、その上にフ
オートポリマー反射ホログラムをもつガラス板を、ラミネートプレス中にその間にブタサイト®ポリマーシートをもつ第2のすりガラスと共に起き、フオートポリマーホ
ログラムをブタサイト®中間シートと面対面で接触させる。このガラスサンドイッチ構造体に圧力と熱、例えば150℃を与え、これによりガラスラミネートが形成されると同時に、反射ホログラムは強化されそして定着される。驚くべきことに、この安全ガラスラミネートはその中にラミネートプレスによる歪みの実質上ない、反射ホ
ログラムをもつて形成される。この安全ガラスラミネートは「ヘッドアップ」ディスプレイとして用いられる。

ガラスがこのようなディスプレイに典型的に用いられるが、他の透明なシート状材料、例えば石英板、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、その他も用いることができる。

本発明具体例の利点は以下の各実施例を参照することにより認めることができる。

一般的方法

試料の製造

可視光増感剤、DEAWを含まない塗布液は黄色たは赤色燈下で作られた。DEAWを加えた後、溶液についてのすべての操作とその塗布は赤色燈下で行われた。活性線からこれらを保護するため、すべての溶液は褐色のビンの中で作られかつ保存された。溶液は溶剤に対し各成分を加えることにより作られ、それらが完全に溶解するまでかくはんされた。溶剤は特に記載しない限りジクロロメタン (90~95重量%)、およびメタノール (5%)、エタノール (10%)、または2-プロパノール (10%) の混合物である。溶液の各成分は精製することなく製造者から購入したまゝ用いられ、ただo-C1-HABIとPOEAIは使用に先立って酸化アルミニウム (活性-1) 上でクロマトグラフ精製された。

溶液は厚み 4 ミル (0.10mm) の透明なポリエチレンテレフタレートフィルム基体上に、6~8 ミル (0.15~0.20mm) のドクナイフを備えたタルボイコータを使用して、4~8 fpm (1.2~2.4m/分) の速度で塗布され、40~50℃にセツトした12フィート (3.7m) の乾燥部とラミネータ部とを通過させた。乾燥後の塗膜に対して厚み 1 ミル (0.025mm) のポリエチレンテレフタレートカバーシートがラミネートされた。塗膜試料は用いられるまで室温で黒いポリエチレンの袋に入れて保存した。

試料の評価法

塗布されたフィルムは 4 × 5 インチ (10.2 × 12.7cm) の大きさに切られ、カバーシートがとり除かれ、ついでこのフィルムは粘着性の塗膜面を、アルミ表面化紙のガラス裏面またはガラス板のいずれかに対し、直接に手でラミネートして貼り付けた。フィルム基体は露光中および初期の手で扱う期間注そのまゝにしておかれた。

表面鏡上に貼り付けた塗膜はホログラフ鏡を記録し、その反射効率、帯域幅および最高反射する所の波長を測定することによって評価された。ホログラフ鏡は平行光とされた488nmのアルゴンイオンレーザビームに対し、TEM₀₀ モードで、フィルム面に対して垂直に向け、そして自身に裏から反射されるように活性線露光することにより作られた。このビームは2.5~3.0cmの直径と10~54mW/cm²の強度とを有していた。レーザ露光の時間は5~10秒間の範囲であり、全露光200~270mJ/cm²相当する。ホログラフ鏡の記録後、フィルム試料は水銀アークのフोटポリマー燈 (タイマー-シユトララ #5027) を備えたドオウシツトDOOP-X型露光装置を用いて、紫外および可視光に対して全面露光をされた。フィルム基

体と塗膜とは表面鏡からついでがされ、そしてこの未処理ホログラフ鏡の透過スペクトルが、ヒタチパーキン-エルマの330型分光光度計を用いて400~550nmで測定された。この透過スペクトルから、最高反射効率、波長、および2分の1最高値における帯域幅 (fwhm) などが測定された。実施例28~53において、ホログラフ鏡はついで対流オープン中で30分間、80° または150℃に加熱することにより熱処理をされ、室温に例され、そして再度その通過スペクトルを測定し記録することによつて解析された。

ガラス板上に貼り付けた塗膜はホログラフ鏡を形成するために、各板は表面アルミ鏡にしっかりとクランプ止めされ、板はビームがガラス、塗膜、そしてフィルム基体の順に通過し、そしてアルミ鏡面上で後方に反射されるように配置された点を除いて、前述のように露光をされた。ホログラフ鏡をもつ塗膜試料は、前述のドオウシツト露光装置を用いて全面露光をされた。普通、ついでフィルム基体が除去されたガラス板上に塗膜が残された。未処理のホログラフ鏡はその透過スペクトルを測定し記録することにより解析され、その後対流オープン中で150℃に加熱することにより熱処理され、室温に冷却され、そして再度解析された。ある場合には、フィルム基体は塗膜が熱処理と評価とをされる間そのまゝにしておかれた。

塗膜の厚みはガラス板まで塗膜を通して傷を付け、その側面をスローランデクタク3030型側面モニタシステムを用いて測定することにより、光硬化された試料について測定された。

化学名の略称

- 30 BHT 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール; CAS 128-37-0
 ブタサイト®BI40C ポリ (ビニルブチラール)、4G7で可塑化されている
 CAB 531-1 セルローズアセテートブチレート、イーストマン531-1タイプ、CAS 9004-36-8
 DEA ジエチルアジベート
 DEAW シクロペンタノン、2,5-ビス { [4- (ジエチルアミノ) -フェニル] メチレン } CAS 38394-53-5
 40 EBPDA エトキシレートビスフェノール-Aジアクイレート、CAS 24447-78-7
 4G7 テトラフェニレングリコールジヘプタノエート; HATCOL 5147
 2-HPA 2-ヒドロキシプロピルアクリレート; プロピレングリコールモノアクリレート
 MMT 4-メチル-4H-1,2,4-トリアゾール-3-チオール; CAS 24854-43-1
 NVC N-ビニルカルバゾール; 9-ビニルカルバゾール; CAS 1484-13-5
 50 o-C1-HABI 2,2'-ビス (o-クロロフェニル) -

25

4, 4', 5, 5' -テトラフェニル-1, 1' -ビイミダゾール; CAS 1707-68-2
 POEA 2-フエノキシエチルアクリレート; CAS 48415-04-6
 PVB ポリ(ビニルブチラール); アルドリツチ社製、平均分子量36,000; CAS 63148-65-2
 TDA トリエチレングリコールジアクリレート; CAS 1680-21-3
 TDC トリエチレングリコールジカプリレート
 TMPTA トリメチロールプロパントリアクリレート; 2-エチル-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオールトリアクリレート; CAS 15625-89-5
 バイナツク B-15 ポリ(ビニルアセテート)、エアプロダクツ社製、分子量90,000; CAS 9003-20-7
 バイナツク B-100 ポリ(ビニルアセテート)、エアプロダクツ社製、分子量500,000; CAS 9003-20-7
 対照例 A~B; 実施例 1~2

モノマとしてNVCまたはPOEAのいずれかとバインダとしてCABをもつ公知の対照例AとBとは、いずれも作用をしないかまたは貧弱な反射効率と帯域幅とを有していた。有用な塗膜はポリ(ビニルアセテート)バインダを用いて達成された。

以下に示される処方が調製され、7ミル(0.18mm)のドクタナイフを備えたタルボイ塗布器によつて塗布された。特に記載しない限り分量はすべてグラムである。対照例Aのフィルムは、塗膜が結晶で不透明であつたため画像ができなかつた。実施例1のフィルムにも結晶が生成したが、画像を形成させるのにやつとであつた。各フィルムは前述のようにして調製され、またホログラフ鏡は514nmのアルゴンイオンレーザビームを約10mWの出力で用いて形成された。塗膜の厚み、反射効率、および帯域幅も以下に示されている。

	対照例		実施例	
	A	B	1	2
バイナツクB-15	—	—	14.16	14.25
CAB 531-1	14.22	14.25	—	—
NVC	9.04	—	9.04	—
POEA	—	9.06	—	9.04
o-C1-HABI	0.74	0.74	0.74	0.73
MMT	0.251	0.250	0.251	0.250
DEAW	0.012	0.012	0.012	0.012
BHT	0.001	0.001	0.001	0.001
メタノール	12.2	12.2	12.2	12.2
メチレンクロライド	110.3	109.9	110.1	109.8
塗膜厚み, μm	—	17.1	16.0	18.9
反射効率, %	—	3	15	27
分光帯域幅, nm	—	5	5	7

このホログラフ鏡はつぎに、イソプロパノール中に3%のシクロヘキサノンで構成された浴で処理された。鏡

26

はこの浴中に2分間浸され、約5分間空気乾燥され、さらに2分間現像浴中に浸塚けられ、そして一晩空気乾燥された。乾燥後分光透過率が測定された。実施例1の帯域幅は反射効率と透過帯域幅とが小さいため測定できなかった。対照例Bのフィルムは現像中にしわがより反射を試験できなかつた。得られたデータを以下に示す。

	対照例		実施例	
	A	B	1	2
反射効率, %	—	—	3	78
分光帯域幅, nm	—	—	—	18

実施例 3

この実施例はポリ(ビニルブチラール)を用い、特にNVCと液体モノマPOEAとを組合せた組成分の良好な特性を示すものである。

以下の処方が調製された:

ブタサイト B140C	179.8	g
POEA	54.9	g
NVC	37.6	g
o-C1-HABI	2.5	g
MMT	2.5	g
BHT	0.025	g
DEAW	0.509	g
メタノール	554	g
テトラヒドロフラン	554	g

この処方は1ミル(0.025mm)のドクタナイフを通じて、厚み4ミル(0.10mm)のポリエチレンテレフタレート基体上に手で塗布された。カバーシートとして厚み1ミル(0.025mm)のポリエチレンテレフタレートフィルムを付与する前に、この塗膜は室温で空気乾燥された。この感光の板は前述のように準備されホログラフ鏡が作られた。この感光板と鏡と組合せたものは、入射光に対して直角かまたは直角から40°ずらすかのいずれかに配置した。入射光に対して直角で露光をされたものを「0°」とし、直角から40°ずらしたものを「40°」とした。以下の結果が得られた:

角度 反対効率測定

40°	13%
40°	12%
0°	18%
0°	20%

実施例 4~6

ブタサイト B140C 75g、o-C1-HABI 6.25g、MMT 2.5g、DEAW 0.125g、およびメタノール10%/メチレンクロライド90%混合物500gを用いて原処方が調製された。この原処方液117gに対しそれぞれ全量8gのモノマを加えたものを用いて、3種類のフィルム処方が作られた。各処方は前述のようにして塗布された。フィルム試料はガラス板上に貼り付けられ、実施例3のようにしてホログラフ鏡が作られた。感光板と鏡とを組合せたものは入射レーザビームに対して直角に配置された。結果を以下に示

す。

実施例	モノマ	反射効率
4	100% POEA	2%
5	100% NVC	4%
6	40.6% NVC、 59.4% POEA	15%

実施例 7～11

これらは実施例3～6のポリ（ビニルブチラール）に類似の有用な組成物であり、また液体の可塑剤を含ませることにより良好な結果の得られることを示すものである。

以下に示される処方は前述のようにして塗布された。特に示さない限り分量はすべてグラムである。感光板は前述のように準備され、ホログラフ鏡はアンゴンイオレーザからの488nmのビームを分割し、この平行光とされたレーザビームを感光板の反対側上に、これとの間の角度約180°で投射することにより作られた。各フィルムは90秒間露光された。反射効率と塗布膜厚みとは以下に示されている。

	実施例No				
	7	8	9	10	11
ポリビニル ブチラール, アルドリッチ社	10.6	10.6	10.6	13.1	10.6
NVC	5.20	5.19	5.19	5.20	6.99
POEA	2.08	2.08	2.08	2.08	2.79
TDC	2.51	—	—	—	—
DEA	—	2.67	—	—	—
4G7	—	—	2.56	—	—
o-Cl-HABI	0.643	0.642	0.642	0.643	0.643
MMT	0.209	0.209	0.209	0.209	0.209
DEAW	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011
BHT	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
メタノール	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4
メチレンクロライド	93.5	93.4	93.4	93.5	93.5
塗膜厚み, μm	20.6	20.5	20.5	19.8	19.0
反射効率, %	21	27	20	28	19

実施例 12～13

これらはNVCとPOEAモノマの混合物およびTDC可塑剤と組合せた、ポリ（ビニルアセテート）バインダをもつ有用な組成物である。以下に示された各処方が塗布をされ、そしてホログラフ鏡は露光時間が60秒間であつた点以外実施例7で述べたようにして作られた。塗膜厚みと反射効率とは以下に示されている。

*

実施例No

	12	13
バイナックB15	12.6	15.1
NVC	6.18	2.47
POEA	2.55	6.1
TDC	2.56	—
o-Cl-HABI	0.75	0.76
MMT	0.26	0.25
DEAW	0.012	0.012
BHT	0.0013	0.0016
メタノール	12.3	12.3
メチレンクロライド	110.2	110.2
塗膜厚み, μm	18.6	18.6
反射効率, %	22	22

* 実施例 14～20

NVC/POEA混合物使用の利点の示すポリ（ビニルアセテート）から作られたその他の有用な組成物が以下に示される。ここに示された各処方実施例7で述べられたように塗布されたホログラフ鏡が作られた。反射効率と塗膜厚みも以下に示されている。

	実施例No			
	14	15	16	17
バイナックB-15	12.5	12.5	12.5	12.5
NVC	—	2.53	3.51	1.54
POEA	7.85	5.30	4.23	6.42
TDC	—	—	—	—
o-Cl-HABI	0.617	0.617	0.617	0.617
MMT	0.209	0.209	0.209	0.209
DEAW	0.010	0.010	0.010	0.010
BHT	0.001	0.001	0.001	0.001
メタノール	10.2	10.2	10.2	10.2
メチレンクロライド	91.5	91.4	91.4	91.4
塗膜厚み, μm	—	15.0	13.1	12.8
反射効率, %	4	38	13	18

実施例No

	18	19	20
バイナックB-15	14.0	12.5	14.0
NVC	—	1.51	—
POEA	6.23	5.45	4.23
TDC	—	1.02	1.10
o-Cl-HABI	0.617	0.617	0.617
MMT	0.209	0.209	0.209
DEAW	0.010	0.010	0.010
BHT	0.001	0.001	0.001
メタノール	10.2	10.2	10.2
メチレンクロライド	91.5	91.4	91.4

29

	実施例No		
	18	19	20
塗膜厚み, μm	14.2	15.3	13.5
反射効率, %	11	28	4

実施例 21~23

これらの実施例は、ポリ（ビニルアセテート）の分子量に無関係に有用な結果を得ることのできるのを示している。示されている各処方では実施例7におけるように塗布され、ホログラフ鏡が作られた。反射効率と塗膜厚みも以下に示してある。

	実施例No		
	21	22	23
低分子量、ポリビニルアセテート、アルドリツチ社	37.4	—	—
中分子量、ポリビニルアセテート、アルドリツチ社	—	37.4	—
高分子量、ポリビニルアセテート、アルドリツチ社	—	—	37.4
NVC	7.63	7.62	7.56
POEA	16.0	16.0	15.9
o-C1-HABI	1.86	1.86	1.87
MMT	0.625	0.625	0.627
DEAW	0.031	0.030	0.033
BHT	0.004	0.003	0.003
メタノール	25.1	25.2	25.2
メチレンクロライド	241.2	227.1	226.7
塗膜厚み, μm	21.9	22.5	19.0
反射効率, %	49	49	49

実施例 24

本実施例は有用なポリ（ビニルフオルマール）の組成物を示している。以下の処方では塗布され、そしてホログラフ鏡は30秒の露光時間を用いた以外実施例7で述べたようにして作られた。

バイナツク B-15	37.4
NVC	7.57
POEA	15.9
o-C1-HABI	1.87
MMT	0.626
DEAW	0.030
BHT	0.003
メタノール	25.1
メチレンクロライド	226.1
塗膜厚み, μm	16.7
反射効率, %	20

実施例 25

本実施例および実施例26と7とは、膨潤性溶剤でホログラフ鏡を処理すると実質的に反射効率が增大するが、

30

これに反して公知組成物のものはこれが生じないことを示している。

下記の処方は6ミル（0.15mm）のドタナイフ塗布品によつて塗布した。感光体が準備され、ホログラフ鏡は一般的方法で説明したようにして作られた。塗膜厚みと反射効率も以下に示してある。

バイナツク B-15	37.5
NVC	7.64
POEA	15.9
o-C1-HABI	1.86
MMT	0.625
DEAW	0.035
BHT	0.004
メタノール	25.2
メチレンクロライド	226.7
塗膜厚み, μm	16.9
反射効率, %	44
分光帯域幅, nm	6

上記のデータを得た後で、ホログラフ鏡はアセトンを含ませた綿で、鏡の上をおだやかに拭う処理をした。約30秒間空間乾燥し、分光透過率が測定された。反射効率は62%に増加し、分光帯域幅も35nmに増大していた。

実施例 26

以下に示される処方は7ミル（0.18mm）のドクタナイフ塗布器によつて塗布した。感光体は準備され、ホログラフ鏡は一般的方法で説明したようにして作られた。塗膜厚みと反射効率も以下に示してある。

バイナツク B-15	37.5
NVC	7.55
POEA	15.9
o-C1-HABI	1.83
MMT	0.623
DEAW	0.017
BHT	0.004
メタノール	25.1
メチレンクロライド	225.8
塗膜厚み, μm	25.8
反射効率, %	48
(同様に作った8個の鏡の平均値)	
分光帯域幅, nm	6~7

(同様に作った8個の鏡の平均値)

このホログラフ鏡は、つぎに水800mlとアセトン600mlの組成の浴中で処理した。鏡はこの浴中に30秒間浸し、つぎに水で30秒間洗い、そして空気乾燥された。乾燥後、分光透過率が測定された。得られたデータを以下に示す。

反射効率, %	77
(同様に鏡を作り後処理した3個の鏡の平均値)	
分光帯域幅, nm	22~28
(同様に鏡を作り後処理した3個の鏡の平均値)	

実施例27と対照例C～E

以下の各処方は7ミル(0.18mm)のドクタナイフ塗布器によつて塗布をした。感光体が準備され、約10mWの出力が使用された。結果を以下に示す。

	試料No			
	27	C	D	E
バイナツクB-15	14.2	—	14.2	—
CAB 531-1	—	14.2	—	14.1
TDA	—	—	9.04	9.04
NVC	2.50	2.50	—	—
POEA	6.49	4.50	—	—
o-CI-HABI	0.73	0.73	0.74	0.74
MMT	0.249	0.249	0.260	0.260
DEAW	0.012	0.012	0.012	0.012
BHT	0.001	0.001	0.001	0.001
メタノール	12.2	12.2	12.3	12.3
メチレンクロライド	109.8	110.0	110.2	110.1
塗膜厚み, μm	16.9	17.7	17.0	16.4
反射効率, %	23	10	1	0
分光帯域幅, nm	6	6	—	—

このホログラム鏡は、つぎに2-プロパノール中に3%のシクロヘキサノンで構成された浴中で処理された。各鏡はこの浴中に2分間浸漬し、約5分間空気乾燥をされ、さらに2分間現像浴中に浸漬され、そして一晩空気乾燥された。乾燥後分光透過率が測定された。得られたデータを以下に示す。

	27	C	D	E
反射効率, %	75	6	—	—
分光帯域幅, nm	14	—	—	—

実施例 28～31

これらは低分子量ポリ(ビニルアセテート)バインダ、バイナツクB-15と各種の架橋結合性モノマとを含む有用な組成物である。これら組成物での反射ホログラムは、より大きな反射効率と分光帯域幅とを得るために、加熱処理することができる。

以下に示すように、いずれも架橋結合性のアクリレートモノマを含み、POEAを有しまたは有しない4種の処方が調製され、そして各々はバイナツクB-15 14.2g(全固体の56.96重量%)、NVC 3.0g(12%)、o-CI-HABI 1.0g(4.0%)、MMT 0.50g(2.0%)、DEAW 0.0075g(0.03%)、ジクロロメタン71.25g、およびメタノール3.75gを含んでいる。各処方はポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布され、表面鏡の背面に貼り付けられ、そして前記の一般的方法に従つて評価された。反射効率、分光帯域幅および最高反射の波長を以下に示してある。

実施例No

		28	29	30	31
POEA, g	(重量%)	—	3.75 (15)	5.00 (20)	5.00 (20)
EBPDA, g	(重量%)	6.25 (25)	2.50 (10)	—	—
TDA, g	(重量%)	—	—	1.25 (5)	—
TMPTA, g	(重量%)	—	—	—	1.25 (5)
塗膜厚み, μm		24.8	27.4	27.2	28.0
未処理の鏡					
反射効率, %		67.5	61.0	46.0	47.0
fwhm, nm		5	5	5	5
λ_{max} , nm		476.5	478.5	476.5	477.0
80°C, 30分の熱処理後の鏡					
反射効率, %		91	91	93	92
fwhm, nm		11	27	23	27
λ_{max} , nm		472	466	465	467
150°C, 30分の熱処理後の鏡					
反射効率, %		84.0	99.8	99.6	99.9
fwhm, nm		31	25	25	26
λ_{max} , nm		453	447	447	449

実施例 32～35

これらは低分子量ポリ(ビニルアセテート)バインダ、TMPTA架橋結合性モノマ、および各種の分量のPOEAとNVCとを含んだ有用な組成物である。これら組成物での反射ホログラムは、より大きな反射効率と分光帯域幅とを得るために、加熱処理をすることができる。

以下の表に示すように、いずれもTMPTAとPOEAとを含み、NVCを有しまたは有しない4種の処方が調製され、そして各々はバイナツクB-15 18.48g(全固体の56.96重量%)、o-CI-HABI 2.0g(4.0%)、MMT 1.0g(2.0%)、DEAW 0.0015g(0.03%)、BHT 0.005g(0.01%)、メタノール7.5g、およびジクロロメタン142.5gを含んでいる。この各処方はフィルム基体上に塗布され、ガラス板上に貼り付けられ、露光をされ、そして前記の一般的方法に従つて評価された。反射効率、分光帯域幅、および最高反射の波長も以下に示してある。

実施例 36

これは低分子量のポリ(ビニルアセテート)バインダ、TMPTA架橋結合性モノマ、および4G7可塑剤を含む有用な組成物である。この組成物中に記録された反射ホログラムは、より大きな反射効率と分光帯域幅とを得るために、加熱処理をすることができる。

処方は以下に記載したようにPOEA、TMPTA、NVC、および4G7を含み、そしてバイナツクB-15 14.24g(全固体の56.06重量%)、o-CI-HABI 1.0g(4.0%)、MMT 0.5g(2.0%)、DEAW 0.0075g(0.03%)、BHT 0.0025g(0.01%)、メタノール3.75g、そしてジクロロメタン71.25gを含んでいる。この各処方は実施例32～35のよう

33

に塗布され、そして評価された。反射効率、分光帯域幅、および最高反射の波長も以下に示してある。

		実施例No				
		32	33	34	35	36
TMPTA, g	(重量%)	2.5 (5)	2.5 (5)	2.5 (5)	2.5 (5)	1.25 (5)
POEA, g	(重量%)	16.0 (32)	13.0 (26)	10.0 (20)	8.0 (16)	3.75 (15)
NVC, g	(重量%)	—	3.0 (6)	6.0 (12)	8.0 (16)	3.0 (12)
4G7, g	(重量%)	—	—	—	—	1.25 (5)
塗膜厚み, μm		22.3	21.6	24.2	24.5	22.4
未処理の鏡						
反射効率, %		32	51	64	66	58
fwhm, nm		6	5	5	5	6
λ_{max} , nm		476	477	477	478	478
80℃、90分の熱処理後の鏡						
反射効率, %		56	89	99.9	99.8	99.4
fwhm, nm		22	32	30	30	30
λ_{max} , nm		464	458	447	437	437
150℃、90分の熱処理後の鏡						
反射効率, %		56	80	99.9	99.2	84
fwhm, nm		16	25	30	42	35
λ_{max} , nm		467	471	470	476	462

実施例 37

これは低分子量ポリ（ビニルアセテート）バインダーを含むが、架橋結合性のモノマを含まない有用な組成物である。この組成物中に記録されたホログラムは、より大きな反射効率と分光帯域幅とを得るために、約80℃の温度で低下を生ずることなく熱処理することができる。

処方には以下に記載するようにPOEAとNVCとを含み、かつバイナツク B-15 284.8g（全固体の56.96重量%）、o-C1-HABI 20.0g（4.0%）、MMT 10.0g（2.0%）、DEAW 0.15g（0.03%）、BHT 0.05g（0.01%）、メタノール75g、およびジクロロメタン1.425gを含んで作られた。この処方は、ドクタナイフの代りにタルボイ塗布機にとり付けた、押し出しダイ型の塗布バーを用い塗布され、そして実施例28と32で述べたようにして評価された。反射効率、分光帯域幅、および最高反射の波長も以下に示してある。

実施例 38～41

これらは低分子量のポリ（ビニルアセテート）バインダーと、各種の分量の架橋結合性モノマを含む有用な処方である。これら組成物中に記録された反射ホログラムは、より大きな反射効率と分光帯域幅とを得るために熱処理することができる。

以下に記載するようなTMPTA、POEA、およびNVCをそれぞれ含み、そしてバイナツク B-15289.5g（全固体の56.96重量%）、o-C1-HABI 2.0g（4.0%）、MMT 1.0g（2.0%）、DEAW 0.015g（0.03%）、BHT 0.005g（0.01

34

%)、メタノール7.5g、そしてジクロロメタン142.5gを含む4種の処方が調整された。各処方は実施例32で述べたように塗布され、評価された。反射効率、分光帯域幅、および最高反射の波長も以下に示してある。

		37	38	39	40	41
TMPTA, g	(重量%)	—	0.5 (1)	1.0 (2)	3.5 (7)	4.5 (9)
POEA, g	(重量%)	125 (25)	12.0 (24)	11.5 (23)	9.0 (18)	8.0 (16)
NVC, g	(重量%)	60 (12)	6.0 (12)	6.0 (12)	6.0 (12)	6.0 (12)
塗膜厚み, μm		26.1	20.6	27.0	26.7	23.2
未処理の鏡						
反射効率, %		57	67	72	50	53
fwhm, nm		5	5	5	5	5
λ_{max} , nm		476	478	478	477	477
80℃、30分熱処理後のフィルム基体上の鏡						
反射効率, %		62	—	—	—	—
fwhm, nm		40	—	—	—	—
λ_{max} , nm		464	—	—	—	—
150℃、90分熱処理後のフィルム基体を除去したガラス上の鏡						
反射効率, %		0 ^a	0 ^a	99.9	99.4	98.7
fwhm, nm		—	—	33	27	22
λ_{max} , nm		—	—	448	444	443
150℃、90分熱処理後のフィルム基体とガラス間の鏡						
反射効率, %		0 ^a	99.9	99.9	99.4	99.8
fwhm, nm		—	37	37	31	25
λ_{max} , nm		—	469	469	472	472

a 塗膜がくもり、ホログラムは破壊されまたは甚だしく弱くなった。

実施例 42～43

これらは反射ホログラム記録用の低分子量ポリ（ビニルアセテート）ベースの組成物で、中間に貼り込まれた反射ホログラムをもつ自動車用の風防安全ガラス（ヘッドアップディスプレイに用いることもできる）を作るために、これらの組成物を用いる実施例である。

以下に述べるように、バイナツク B-15、TMPTA、POEA、およびNVCをそれぞれ含み、そしてo-C1-HABI 2.0g（4.0%）、MMT 1.0g（2.0%）、DEAW 0.015g（0.03%）、BHT 0.005g（0.01%）、メタノール7.5g、そしてジクロロメタン142.5gを含んだ2つの処方が調製された。この各処方はポリエチレンテレフタレートフィルム基体上に塗布され、ガラス板上に貼り付けられそして一般的方法で述べたようにして露光された。

フィルム基体がとり除かれた、ガラス板上の未処理ホログラム鏡は、その透過スペクトルを測定記録して解析され、結果は以下に示されている。つぎに、厚み30ミル（0.76mm）のブタサイト®シートが各ホログラム鏡の上におかれ、そして第2のガラス板がブタサイト®の反対

30

40

50

側におかれ、かくしてガラス—ホログラム—ブタサイト
 ⑩—ガラス構成体構造が作られ、これは互にしつかりと
 クランプ止めされ、真空中で60分間150℃に加熱され
 た。この（安全）ガラス構成体はついで真空オープンか
 らとり出され、室温にまで冷却され、そしてその透過ス
 ペクトルを測定記録して解析された。結果は以下に示さ
 れている。

実施例 44

これは2-HPAを含む低分子量ポリ（ビニルアセテ
 ート）ベース組成物で、中間に貼り込まれた反射ホログラ
 ムをもつ安全ガラスを作るためにそれを使用する例であ
 る。

処方には以下に示すようにバイナツク B-15、TMPTA、P
 OEA、NVCおよび2-HPAを含み、そしてo-Cl-HABI 1.
 0g (4.0%)、MMT 0.5g (2.0%)、DEAW 0.0075g (0.03
 %)、BHT 0.0025g (0.01%)、メタノール3.75g、およ
 びジクロロメタン71.25gを含んでいる。この処方は塗布
 され、そして実施例42のようにして評価された。結果は
 以下に示されている。

実施例 45

これは高分子量ポリ（ビニルアセテート）バインダ
 、バイナツク B-100と、架橋結合性モノマTMPTAとを含む
 有用な組成物である。この組成物中に記録された反射ホ
 ログラムは、より大きな反射効率と分光帯域幅とを得る
 ために熱処理することができる。この組成物は中間に貼
 り込まれた反射ホログラムをもつ、安全ガラスを作るた
 めにもまた有用である。

処方には以下に示すようにバイナツク B-100、TMPTA、
 POEA、NVCおよび2-HPAを含み、そしてo-Cl-HABI
 0.75g (3.0%)、MMT 0.25g (1.0%)、DEAW 0.0010g
 (0.04%)、BHT 0.0025g (0.01%)、メタノール3.75
 g、およびジクロロメタン71.25gを含んでいる。この処
 方は塗布され実施例42のようにして評価されたが、露光
 は514nmのアルゴンイオンレーザビームで行われ、安全
 ガラス構成体を作る前に加熱処理され、そして以下の表
 に示すように、安全ガラス構成体を作る際により長い加
 熱時間が用いられた。

	実施例No			
	42	43	44	45
バイナツクB-15,g (重量%)	28.48 (57)	28.48 (57)	14.24 (57)	—
バイナツクB-100,g (重量%)	—	—	—	14.73 (59)
TMPTA,g (重量%)	2.50 (5)	4.50 (9)	1.25 (5)	1.75 (7)
POEA,g (重量%)	10.00 (20)	8.00 (16)	3.75 (15)	3.25 (13)
NVC,g (重量%)	6.00 (12)	6.00 (12)	3.00 (12)	3.00 (12)
2-HPA,g (重量%)	—	—	1.25 (5)	1.25 (5)

10

20

30

*

	実施例No			
	42	43	44	45
塗膜厚み、 μm	24.2	23.2	21.5	22.4
未処理の鏡				
反射効率、%	65	57	50	32
fwhm,nm	4	4	4	5
λ_{max} ,nm	477	476	477	503
150℃,60分の熱処理をしたガラスとブタサイト ⑩間の鏡				
反射効率、%	84	80	85	—
fwhm,nm	50	33	55	—
λ_{max} ,nm	498	503	510	—
100℃,30分つづいて150℃,60分の処理をしたガラス上 上の鏡				
反射効率、%	—	—	—	73
fwhm,nm	—	—	—	20
λ_{max} ,nm	—	—	—	493
ついで150℃,90分の熱処理をつづけて行つたガラスと ブタサイト ⑩間の鏡				
反射効率、%	—	—	—	72
fwhm,nm	—	—	—	15
λ_{max} ,nm	—	—	—	562

* 実施例 46~47

これらは高分子量ポリ（ビニルアセテート）バインダ
 ーを含み、架橋結合性のモノマを有または有さない組
 成物である。これらの組成物中に記録された反射ホログ
 ラムは、より大きな反射効率と分光帯域幅とを得るため
 に熱処理をすることができる。

以下の表のように2つの処方が調製された。各処方は
 前に示した一般的方法のように塗布されたが、ドクタナ
 イフよりも押し出しダイの塗布バーが用いられ、また乾
 燥機は50~60℃に設定された。塗膜はガラス板上に貼り
 付けられ、露光されそして一般的方法に従つて評価され
 たが、各鏡のための全レーザ露光量は300mJ/cm²であつ
 た。結果は以下に示してある。

	実施例No	
	46	47
バイナツクB-100 g(重量%)	374.75(59.96)	365.00(56.96)
POEA,g (重量%)	93.75(15.0)	156.25(25.0)
NVC,g (重量%)	68.75(11.0)	75.00(12.0)
TMPTA,g (重量%)	31.25(5.0)	—
2-HPA,g (重量%)	25.00(4.0)	—
o-Cl-HABI,g (重量%)	18.75(3.0)	25.00(4.0)
MMT,g (重量%)	12.50(1.0)	12.50(2.0)
DEAW,g (重量%)	0.188(0.03)	0.188(0.03)
BHT,g (重量%)	0.063(0.01)	0.063(0.01)
メタノール,g	93.8	93.8
ジクロロメタン,g	1781.2	1781.2

37

	実施例No	
	46	47
塗膜厚み, μm	14.4	17.4
<u>未処理の鏡</u>		
反射効率, %	28	53
fwhm, nm	5	5
λ_{max} , nm	479	479
<u>100°C、30分の熱処理をしたガラスフィルム基体間の鏡</u>		
反射効率, %	75	99
fwhm, nm	8	13
λ_{max} , nm	479	479

実施例 48

これはポリ（ビニルブチラール）バインダーと可塑剤TDCを含むが、架橋結合性モノマを含んでいない組成物である。この組成物中に記録された反射ホログラムは、より大きな反射効率と分光帯域幅とを得るために、約80°Cまたはこれ以下の温度で劣化を伴うことなく熱処理をすることができる。

処方には以下に示すようにPOEA、NVC、およびTDCを含み、そしてPVB 25.4g (50.93%)、o-C1-HABI 1.0g (2.0%)、MMT 1.0g (2.0%)、BHT 0.030g (0.01%)、2-プロパノール20.0g、およびジクロロメタン180gを含んでいる。この処方はフィルム基体上に塗布され、表面鏡の裏に貼り付けられ、露光され、そして前記の一般的方法に従って評価された。結果は以下に示されている。

実施例 49～51

これらはポリ（ビニルブチラール）バインダーと架橋結合性モノマTMPTAとを含む有用な組成物である。これらの組成物中に記録された反射ホログラムは、より大きな反射効率と分光帯域幅とを得るために熱処理を行うことができる。

以下に示すように、それぞれTMPTA、POEA、およびNVCを含み、そしてNVB 21.6g (53.96%)、o-C1-HABI 1.6g (4.0%)、MMT 0.80g (2.0%)、DEAW 0.012g (0.03%)、BHT 0.0040g (0.01%)、エタノール16.0g、およびジクロロメタン144.0gを含む3つの処方が調製された。各処方は塗布され、露光され、そして実施例48のようにして評価された。結果は以下に示されている。

実施例 52

これはポリ（ビニルブチラール）バインダー、架橋結合性モノマTMPTAおよび可塑剤4G7を含む有用な組成物である。この組成物中に記録された反射ホログラムは、より大きな反射効率と分光帯域幅とを得るために熱処理を行うことができる。

以下に示すように、TMPTA、POEA、NVC、および4G7を含み、そしてPVB 17.96g (53.96%)、o-C1-HABI 1.33g (4.0%)、MMT 0.67g (2.0%)、DEAW 0.010g (0.03%)、BHT 0.0033g (0.01%)、エタノール13.3g、お

38

よびジクロロメタン119.8gを含む処方が調製された。この処方は塗布され、露光され、そして実施例48のようにして評価された。結果は以下に示されている。

実施例No

		48	49	50	51	52
TMPTA, g	(重量%)	—	2.0 (5)	2.0 (5)	2.0 (5)	1.67 (5)
POEA, g	(重量%)	5.0 (10)	4.0 (10)	10.0 (25)	14.0 (35)	3.3 (10)
NVC, g	(重量%)	12.5 (25)	10.0 (25)	4.0 (10)	—	4.7 (15)
4G7, g	(重量%)	—	—	—	—	3.3 (10)
塗膜厚み, μm		24.5	23.9	26.1	24.1	26.7
<u>未処理の鏡</u>						
反射効率, %		49	49	48	20	43
fwhm, nm		6	4	5	5	4
λ_{max} , nm		474	478	476	477	477
<u>45°C、12時間熱処理をしたフィルム基体上の鏡</u>						
反射効率, %		63	54	51	19	53
fwhm, nm		8	4	5	8	5
λ_{max} , nm		455	476	474	472	470
<u>45°C、12時間、ついで80°C、30分間熱処理をしたフィルム基体上の鏡</u>						
反射効率, %		77	63	55	26	63
fwhm, nm		27	7	7	8	5
λ_{max} , nm		448	473	472	470	468
<u>150°C、30分熱処理後をしたフィルム基体上の鏡</u>						
反射効率, %		0*	75	90	58	82
fwhm, nm		—	11	9	8	17
λ_{max} , nm		—	424	447	457	440

a 塗膜はくもり／不透明となり、ホログラムは損傷された。

実施例 53

これはアルミ皮膜をもつポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布された有用な組成物である。

実施例34と同じ処方が作られ、6ミル（0.15mm）のドクタナイフを用いて、アルミ皮膜をもつ厚み4ミル（0.10mm）のポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布された。乾燥機の温度は40～50°Cとされた。乾燥後、塗膜に対しシリコン剥離剤付きの、ポリエチレンテレフタレートカバーシートがラミネートされた。4×5インチ（10.1×12.7cm）の大きさの塗膜のカバーシートがとり除かれ、ガラス板の上に貼り受けられ、ついで前記の一般的方法に従って露光されそして評価されたが、アルミ皮膜をもつポリエチレンテレフタレートフィルムが入射した光を反射する役目をするため、感光板に対して表面鏡をクランプ止めすることは行われなかった。露光後、アルミ皮膜をもつポリエチレンテレフタレートフィルム

はとり除かれ、ガラス板上に貼り付けられたホログラム鏡が残された。熱処理前と後との結果は以下の通りである：

	未処理の鏡	150℃、90分間処理したガラス板上の鏡
反射効率、%	54	82
fwhm, nm	4	30
λ_m , nm	477	444

以上、本発明を詳細に説明したが、本発明はさらに次の実施態様によつてこれを要約して示すことができる。

1) 記録媒体中にホログラムを形成する干渉パターンを生じさせるために、コヒーレント活性線の参照ビームと同じ放射線の対象ビームとを、反対側から前記媒体層に入射させることによる、反射ホログラムを作る方法において、前記媒体は実質的に固体の、光重合性の層であり、これは

(a) ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルフルマル、これらのセグメントを主要部として含むインターポリマーおよびこれらの混合物よりなる群から選ばれた重合体バインダー；

(b) カルバゾール含有単量体およびフェニル、フェノキシ、ナフチル、ナフチルオキシ、3個までの芳香環を含むヘテロ芳香基、塩素および臭素を1個またはそれ以上含む液体単量体よりなる群から選ばれたエチレン性不飽和単量体；および

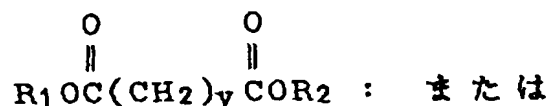
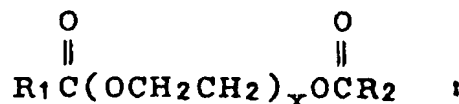
(c) 前記活性線により活性化されうる光開始剤系、から本質的に構成されるものである反射ホログラムの形成方法。

2) 液体モノマーはフェノキシエチルアクリレート、フェノキシエチルメタアクリレートモノアクリレート、ビスフェノール-Aのジ(2-アクリルオキシエチル)エーテル、エトキシ化されたビスフェノール-Aジアクリレート、2-(1-ナフチルオキシ)エチルアクリレート、およびこれらの混合物よりなる群から選ばれたものである、前項1)記載の方法。

3) エチレン性不飽和モノマーはN-ビニルカルバゾール、3,6-ジプロモ-9-ビニルカルバゾール、2,4,6-トリプロモフェニルアクリレートまたはメタアクリレート、ペンタクロロフェニルアクリレートまたはメタアクリレート、2-ナフチルアクリレートまたはメタアクリレート、2-(2-ナフチルオキシ)エチルアクリレートまたはメタアクリレート、テトラプロモ-ビスフェノール-Aのジ(2-アクリルオキシエチル)エーテル、およびこれらの混合よりなる群から選ばれた固体モノマーと；フェノキシエチルアクリレート、フェノールエトキシエチルアクリレート、ビスフェノール-Aのジ(2-アクリルオキシエチル)エーテル、エトキシ化されたビスフェノール-Aジアクリレート、2-(1-ナフチルオキシ)エチルアクリレート、およびこれらの混

合物よりなる群から選ばれた液体モノマーとの混合物である、前項2)記載の方法。

4) 可塑剤が存在し、この可塑剤はトリス(2-エチルヘキシル)フオスフェート、グリセリルトリブチレート、および次の一般式：



$\text{R}_3(\text{OCH}_2\text{CHR}_4)_z\text{OH}$

(ここで R_1 と R_2 とはそれぞれ $\text{C}_1 \sim 10$ のアルキル基、 R_3 は水素または $\text{C}_1 \sim 10$ のアルキル基、 R_4 は水素または CH_3 、 x は1~4、 y は2~20、そして z は1~20である)

の化合物よりなる群から選ばれたものである、前項1)記載の方法。

5) 可塑剤はトリエチレングリコールジカプリレート、トリエチレングリコールビス(2-エチルヘキサノエート)、ジエチルアジペート、ジブチルアジペート、テトラエチレングリコールジヘプタノエート、ジブチルセバケート、ジエチルセバケート、トリス(2-エチルヘキシル)フオスフェート、およびグリセリルトリブチレートよりなる群から選ばれたものである、前項4)記載の方法。

6) 可塑剤は少なくとも1部分液体のエチレン性不飽和モノマーに置き換えられるものである、前項4)記載の方法。

7) 固体の光重合性層はエチレン性の末端不飽和基を2個またはそれ以上含む付加結合性モノマーを含有するものである、前項1)記載の方法。

8) 架橋結合性モノマーはビスフェノール-Aエポキシ付加物のジアクリレートまたはジメタアクリレートである、前項7)記載の方法。

9) 実質的に固体の光重合性記録媒体に反射ホログラムを形成しかつ強調する方法において、

A この記録媒体の第1の側にコヒーレントな活性線参照ビームを投射し、この媒体は

(1) ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルフルマル、これらのセグメントを主要部として含むインターポリマーおよびこれらの混合物よりなる群から選ばれた重合体バインダー；

(2) カルバゾール含有単量体およびフェニル、フェノキシ、ナフチル、ナフチルオキシ、3個までの芳香環を含むヘテロ芳香基、塩素および臭素を1個またはそれ以上含む液体単量体よりなる群から選ばれたエチレン性

不飽和単量体；および

(3) 前記活性線により活性化されうる光開始剤系、から本質的に構成されるものであり；

B. この光重合性層の第2の側に、参照ビームに対して略ぼ反対方向に、同じコヒーレント活性線の対象ビームを層の中の平面内で参照ビームと交叉するように投射し、これにより反射ホログラムが形成され；

C. この画像のできた光重合性層を、一様な活性線源によつて照射し；そして

D. この照射された反射ホログラムを、光重合性層の膨潤剤である液体強調剤で処理する、
ことからなる、反射ホログラムを形成しかつ強調するための方法。

10) 液体強調剤はアルコール、ケトン、アルデハイド、グリコールアルキルエーテル、エステル、液体のモノマーおよびこれらの混合物よりなる群から選ばれた極性の有機液体を含むものである、前項9)記載の方法。

11) 液体強調剤は1-プロパノール、メタノール、エタノール、2-プロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ベンズアルデハイド、エチルアセテート、ブチルベンゾエート、フェノキシエチルアクリレート、フェノールエトキシレートアクリレート、エトキシ化ビスフェノール-Aジアクリレート、およびこれらの混合物よりなる群から選ばれたものである、前項10)記載の方法。

12) 液体強調剤は実質上不活性な液体希釈剤を含むものである、前項9)記載の方法。

13) 液体希釈剤は水、不活性炭化水素溶剤、1,2-ジクロロエタン、およびトリクロロトリフルオロエタンよりなる群から選ばれたものである、前項9)記載の方法。

14) 膨潤剤は蒸発により処理された層から除去されるものである、前項9)記載の方法。

15) 各投射ビームは層側の面に対して垂直から70°までの角度で対向するものである、前項9)記載の方法。

16) 実質的に固体の光重合性記録媒体に反射ホログラムを形成しかつ強調する方法において、

A. この記録媒体の第1の側にコヒーレントな活性線参照ビームを投射し、この媒体は

(1) ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルフォルマール、これらのセグメントを主要部として含むインターポリマーおよびこれらの混合物よりなる群から選ばれた重合体バインダー；

(2) カルバゾール含有単量体およびフェニル、フェノキシ、ナフチル、ナフチルオキシ、3個までの芳香環を含むヘテロ芳香基、塩素および臭素を1個またはそれ以上含む液体単量体よりなる群から選ばれたエチレン性不飽和単量体；および

(3) 前記活性線により活性化されうる光開始剤系、

から本質的に構成されるものであり；

B. この光重合性層の第2の側に、参照ビームに対して略ぼ反対方向に、同じコヒーレント活性線の対象ビームを、層の中の平面内で参照ビームと交叉するように投射し、これにより反射ホログラムが形成され；

C. この画像のできた光重合性層を、一様な活性線源によつて照射し；そして

D. この照射された反射ホログラムを、ホログラムの反射性を好めるために、一定時間少くとも50℃の温度に加熱する、

ことからなる、反射ホログラムを形成しかつ強調するための方法。

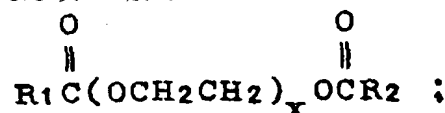
17) 固体の記録媒体はエチレン性の末端不飽和基を少なくとも2個含む付加架橋結合性モノマーを含むものである、前項16)記載の方法。

18) 付加架橋結合性モノマーはビスフェノール-Aエポキシ付加物のジアクリレートまたはジメタアクリレートである、前項17)記載の方法。

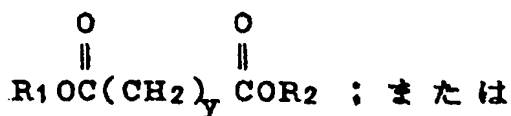
19) 不飽和モノマーはフェノキシアルキルアクリレートまたはメタアクリレート、フェノールエトキシレートアクリレートまたはメタアクリレート、フェニルアルキルアクリレートまたはメタアクリレート、2-(1-ナフチルオキシ)エチルアクリレート、ビスフェノール-Aのジ(2-アクリルオキシエチル)エーテル、またはエトキシ化ビスフェノール-Aジアクリレートである、前項16)記載の方法。

20) エチレン性不飽和モノマーはN-ビニルカルバゾール、3,6-ジプロモ-9-ビニルカルバゾール、2,4,6-トリプロモフェニルアクリレートまたはメタアクリレート、ペンタクロロフェニルアクリレートまたはメタアクリレート、2-ナフチルアクリレートまたはメタアクリレート、2-(2-ナフチルオキシ)エチルアクリレートまたはメタアクリレート、テトラプロモ-ビスフェノール-Aのジ(2-アクリルオキシエチル)エーテル、およびこれらの混合よりなる群から選ばれた固体モノマーと、フェノキシエチルアクリレート、フェノールエトキシレートアクリレート、ビスフェノール-Aのジ(2-アクリルオキシエチル)エーテル、エトキシ化ビスフェノール-Aジアクリレート、2-(1-ナフチルオキシ)エチルアクリレート、およびこれらの混合物よりなる群から選ばれた液体モノマーとの混合物である、前項16)記載の方法。

21) 可塑剤が存在し、この可塑剤はトリス(2-エチルヘキシル)フオスフェート、グリセリルトリブチレート、および次の一般式：



43



$\text{R}_1 (\text{OCH}_2\text{CHR}_1)_x\text{OH}$

ここで R_1 と R_2 とはそれぞれ $\text{C}_1 \sim 16$ のアルキル基、 R_1 は水素または $\text{C}_1 \sim 16$ のアルキル基、 R_2 は水素または $\text{C}_1 \sim 16$ のアルキル基、 R_1 は水素または $\text{C}_1 \sim 16$ のアルキル基、 x は1~4、 y は2~20、そして z は1~20である、
の化合物よりなる群から選ばれたものである、前項16) 記載の方法。

44

* 22) 可塑剤はトリエチレングリコールジカプリレート、トリエチレングリコールビス(2-エチルヘキサノエート)、ジエチルアジペート、ジブチルアジペート、テトラエチレングリコールジヘプタノエート、ジブチルセバケート、ジエチルセバケート、トリス(2-エチルヘキシル) フォスフェート、およびグリセリルトリブチレートよりなる群から選ばれたものである、前項21) 記載の方法。

23) 可塑剤は少なくとも1部分液体のエチレン性不飽和モノマーに置き換えられるものである、前項21) 記載の方法。

*

フロントページの続き

(56) 参考文献 特開 昭61-165784 (J P, A)
特開 昭53-15152 (J P, A)
特開 昭48-58055 (J P, A)
特開 昭50-122936 (J P, A)
特開 昭52-126490 (J P, A)
特開 昭63-278909 (J P, A)

20